

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002 年 8 月 1 日 (01.08.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/059982 A1(51) 国際特許分類: H01L 33/00, C08G
59/24, 59/42, C09K 11/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/00484

(22) 国際出願日: 2002 年 1 月 24 日 (24.01.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2001-16367	2001 年 1 月 24 日 (24.01.2001)	JP
特願2001-24794	2001 年 1 月 31 日 (31.01.2001)	JP
特願2001-45659	2001 年 2 月 21 日 (21.02.2001)	JP
特願2001-78322	2001 年 3 月 19 日 (19.03.2001)	JP
特願2001-101924	2001 年 3 月 30 日 (30.03.2001)	JP
特願2001-301833	2001 年 9 月 28 日 (28.09.2001)	JP
特願2001-302390	2001 年 9 月 28 日 (28.09.2001)	JP
特願2001-306707	2001 年 10 月 2 日 (02.10.2001)	JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日亜化学工業株式会社 (NICHIA CORPORATION) [JP/JP]; 〒774-8601 徳島県 阿南市 上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 Tokushima (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 阪野 顕正 (SAKANO, Kensho) [JP/JP]; 〒774-8601 徳島県 阿南市 上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社内 Tokushima (JP). 阪井 一彦 (SAKAI, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒774-8601 徳島県 阿南市 上中町岡 4 9 1 番

地 1 0 0 日亜化学工業株式会社内 Tokushima (JP). 岡田 雄志 (OKADA, Yuji) [JP/JP]; 〒774-8601 徳島県 阿南市 上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社内 Tokushima (JP). 梅津 利彦 (UMEZU, Toshihiko) [JP/JP]; 〒774-8601 徳島県 阿南市 上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社内 Tokushima (JP).

(74) 代理人: 青山 葆, 外 (AOYAMA, Tamotsu et al.); 〒540-0001 大阪府 大阪市中央区 城見 1 丁目 3 番 7 号 IMP ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

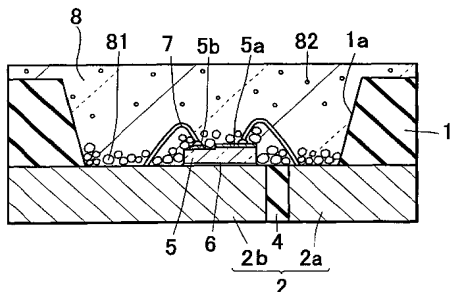
(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LIGHT EMITTING DIODE, OPTICAL SEMICONDUCTOR ELEMENT AND EPOXY RESIN COMPOSITION SUITABLE FOR OPTICAL SEMICONDUCTOR ELEMENT AND PRODUCTION METHODS THEREFOR

(54) 発明の名称: 発光ダイオード、光半導体素子及び光半導体素子に適したエポキシ樹脂組成物及びそれらの製造方法



(57) Abstract: A color conversion type light emitting diode excellent in luminous characteristics; specifically, a first light emitting diode which is a light emitting diode comprising an LED chip having a luminous layer consisting of a nitride compound semiconductor, and a translucent resin containing a fluorescent substance that absorbs at least part of light from the LED chip to emit a different-wavelength light, wherein the fluorescent substance contains a small-particle-size fluorescent substance and a large-particle-size fluorescent substance, the large-particle-size fluorescent substance is distributed in the vicinity of the LED chip to form a color conversion layer in the translucent resin, and the small-particle-size fluorescent substance is distributed on the outer side of the color conversion layer in the translucent resin.

[続葉有]



(57) 要約:

発光特性の優れた色変換型発光ダイオードを提供するために、本発明に係る第1の発光ダイオードは、発光層が窒化物系化合物半導体からなるLEDチップと、該LEDチップからの光の少なくとも一部を吸収して異なる波長の光を発光する蛍光物質が含有された透光性樹脂とを備えた発光ダイオードであり、蛍光物質は、小粒径蛍光物質と大粒径蛍光物質とを含み、大粒径蛍光物質は透光性樹脂においてLEDチップの近傍に分布して色変換層を形成し、小粒径蛍光物質は透光性樹脂において色変換層の外側に分布している。

明 細 書

発光ダイオード、光半導体素子及び光半導体素子に適したエポキシ樹脂組成物及びそれらの製造方法

5

技術分野

本発明は、液晶のバックライト、フルカラーディスプレイ、スイッチ内照明、照明用光源、各種インジケータや交通信号灯などに利用可能な、主として表面実装型の発光ダイオード等の光半導体素子とその製造方法、及びその発光ダイオードに適した耐光性及び可撓性に優れた透明性エポキシ樹脂組成物に関する。

10

背景技術

今日、青色光が高輝度に発光可能な半導体発光素子である窒化物半導体（ $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ ）を利用したLEDチップが開発された。窒化物半導体を利用した発光素子は、他のGaAs、AlInGaP等の材料を利用した赤から黄緑色を発光する発光素子と比較して出力が高い、温度による色シフトが少ないなどの特徴を持っているものの、現在までのところ、緑色以上の波長を有する長波長域で高出力を得られにくいという傾向がある。他方、このLEDチップ上にLEDチップから放出された青色光の一部を吸収して、黄色が発光可能な蛍光物質であるYAG:Ce蛍光体などを配置させることによって白色系が発光可能な発光ダイオードをも本出願人が開発し、出願（国際公開番号WO98/5078号）した。

15

20

この発光ダイオードは、例えば、1チップ2端子構造の比較的簡単な構成にも係わらず、リード電極に電氣的に接続させたLEDチップからの光と、LEDチップを被覆する透光性樹脂中に含有されたYAG:Ceなど蛍光物質からの光との混色光である白色光を凸レンズを介して出力するものである。

25

また、この発光ダイオードは蛍光物質の使用量を調節することで、発光ダイオードから放出される混色光を、青味がかかった白色から黄色味がかかった白色などの任意の色に調整することができる。更に、顔料を添加して例えば黄色光や赤色光

を得ることも考えられる。

しかしながら、発光ダイオードの利用分野の広がりと共にさらに高輝度に発光可能な発光ダイオードが求められている。

5 また、近年では、スイッチ内照明、フルカラーディスプレイ、液晶バックライト等の光源として、チップ型の発光ダイオードが広く用いられている。チップ型の発光ダイオードは、発光素子チップを収納する凹部を有するパッケージを用い、該パッケージの凹部に発光素子チップを電氣的に接続し、発光素子チップを覆うように透光性樹脂を形成して封止することにより構成される。

10 一方、今日の光半導体技術の飛躍的な進歩により、光半導体素子の高出力化及び短波長化が著しく、例えば、窒化物半導体を用いた発光ダイオードでは、発光層の組成を構成する元素によって主発光ピークが約365nmから650nmの任意発光ピークで発光可能であり、550nm以下の可視光（具体的には近紫外域光から青緑色光など）でも窒化物半導体の発光層に多重量子井戸構造を利用することで5mW以上もの高出力が発光可能となっている。この高出力により新たな問題が生じている。すなわち、このような高エネルギー光を発光又は受光可能な光半導体素子では、光によるモールド樹脂の劣化対策や、熱によりモールド樹脂と光半導体チップの間に発生する応力の緩和が特に重要な課題となる。

20 特開2000-196151号公報には、一般的なビスフェノール型エポキシ樹脂に代えて、脂環式エポキシ樹脂を主体とするモールド樹脂が開示されている。脂環式エポキシ樹脂を主体として酸無水物で硬化させたエポキシ樹脂組成物は、光劣化の原因となる炭素-炭素間の2重結合が主骨格に殆ど含まれないため、長時間の光照射後もモールド樹脂の劣化が少なく、また、比較的可撓性に優れるため、熱応力による半導体チップの損傷も起きにくい。

25 しかし、半導体チップを基板表面に直接実装する表面実装型素子（＝SMD型、SMD；Surface Mounted Device）では、モールド樹脂を薄膜に形成する必要があるため、酸無水物硬化系のエポキシ樹脂を用いることができない。即ち、表面実装型素子のモールド樹脂は、一般に約1mm以下の薄膜に形成する必要があるため、塗布したエポキシ樹脂混合液と外気の接触面積が広くなる。ところが、酸無水物硬化剤は揮発性・吸湿性が高く、しかも酸無水物硬化剤によって硬化する

には5～20時間の比較的長時間を必要とするため、硬化中に酸無水物硬化剤が吸湿や揮発を起こし、エポキシ樹脂の硬化が正常に行われず、硬化不良を起こしたエポキシ樹脂は、樹脂本来の性能を発揮することができず、耐光性や耐熱性が大幅に低下してしまう。

- 5 このため、表面実装型素子のような薄膜塗布を必要とする用途では、酸無水物硬化剤ではなく、芳香族スルホニウム塩などのカチオン硬化剤が一般に用いられている。カチオン硬化剤は、揮発性が低いため、エポキシ樹脂との混合液を薄膜に塗布した場合であっても良好な硬化を行うことができる。

- 10 しかしながら、カチオン硬化剤は、もともと青色以下の短波長光を吸収し易いため、カチオン硬化剤によって硬化したエポキシ樹脂は短波長光の照射による黄変を起こし易い。したがって、カチオン硬化剤によって硬化したエポキシ樹脂組成物を、青色以下の短波長光を発光又は受光する光半導体素子に用いることは困難であった。また、カチオン硬化剤による硬化反応は殆どエポキシ基同士の開環反
- 15 応のみによって進行するため、得られたエポキシ樹脂組成物は、エーテル結合が比較的規則正しく配列された3次元網目状構造を有しており、可撓性が低い。このため、カチオン硬化剤によって硬化したエポキシ樹脂を光半導体素子のモールド樹脂として用いた場合に、光半導体素子の加熱・冷却時に光半導体チップとモールド樹脂の間に大きな応力が生じ、光半導体チップのクラック発生やワイヤ切れ等を起こし易い問題があった。

- 20 カチオン硬化剤を用いて硬化したエポキシ樹脂組成物の可撓性を改善するため、硬化するエポキシ樹脂に、モノグリシジルエーテル、ポリグリコールグリシジルエーテル、3級カルボン酸モノグリシジルエーテル等の低分子量の反応性希釈剤を混合することもできる。しかし、これら反応性希釈剤の混合はエポキシ樹脂の硬化を妨げるため、カチオン硬化剤の使用量を増加させる必要が生じ、エポキシ樹脂組成物の黄変の問題を更に悪化させてしまう。
- 25

発明の開示

本発明は、上述の窒化物半導体系の発光ダイオードに対する種々の要求を満足するために為されたものであり、次のことを目的とする。

第1に、本発明は、より発光特性の優れた色変換型発光ダイオードを提供することを目的とする。

第2に、本発明は、量産性の優れた発光ダイオードの製造方法を提供することを目的とする。

5 第3に、本発明は、カチオン硬化剤による硬化を行いながら、黄変を起こしにくく、かつ、可撓性に優れたエポキシ樹脂組成物を提供し、かかるエポキシ樹脂組成物をモールド樹脂に用いることにより、耐光性及び耐熱性に優れた発光ダイオードを提供することを目的とする。

10 以上の目的を達成するために、本発明に係る第1の発光ダイオードは、発光層が窒化物系化合物半導体からなるLEDチップと、該LEDチップからの光の少なくとも一部を吸収して異なる波長の光を発光する蛍光物質が含有された透光性樹脂とを備えた発光ダイオードであって、

15 前記蛍光物質は、小粒径蛍光物質と大粒径蛍光物質とを含んでなり、前記大粒径蛍光物質は前記透光性樹脂において前記LEDチップの近傍に分布して色変換層を形成し、前記小粒径蛍光物質は前記透光性樹脂において前記色変換層の外側に分布していることを特徴とする。

このように構成された第1の発光ダイオードにおいては、大粒径蛍光物質により構成される色変換層により効率良く色変換させることができ、かつその外側に分散された小粒径蛍光物質により色ムラを抑制できる。

20 また、本発明に係る第1の発光ダイオードにおいて、前記大粒径蛍光物質はその粒径が $10\mu\text{m}$ ～ $60\mu\text{m}$ の範囲に調整されていることが好ましく、これにより、前記大粒径蛍光物質を前記透光性樹脂中の前記LEDチップの近傍に比較的粗に分布させることができ、効率良く波長変換機能を発揮させることができる。

25 また、本発明に係る第1の発光ダイオードにおいて、前記小粒径蛍光物質は、その粒径が $0.2\mu\text{m}$ ～ $1.5\mu\text{m}$ の範囲に調整されていることが好ましく、これにより、小粒径蛍光物質の凝集を防止でき、かつ光の散乱機能を効果的に発揮させることができるので、より効果的に色ムラを抑制できる。

さらに、前記大粒径蛍光物質の頻度ピーク粒径値は前記小粒径蛍光物質の頻度ピーク粒径値の20倍～90倍の範囲に設定されていることが好ましく、これに

より、光の取り出し効率を高くできる。

また、本発明に係る第2の発光ダイオードは、発光層が半導体からなる発光素子と、該発光素子からの光の少なくとも一部を吸収して異なる波長の光を発光する蛍光物質が含有された透光性樹脂とを備えた発光ダイオードであって、前記蛍光物質は、体積基準粒度分布曲線において、積算値0.01vol%～10vol%間に傾きがゼロであるフラット領域を有することを特徴とする。これによって、高輝度で出力の高い発光ダイオードが得られる。

また、本発明の第2の発光ダイオードにおいて、蛍光物質は、前記フラット領域を境界とする小粒径蛍光物質及び大粒径蛍光物質とからなり、前記大粒径蛍光物質の頻度ピーク粒径値は前記小粒径蛍光物質の頻度ピーク粒径値の20倍～90倍であることが好ましく、このようにすると光取り出し効率が良好な発光ダイオードが得られる。

また、本発明の第1と第2の発光ダイオードにおいて、蛍光物質の中心粒径は1.5 μ m～50 μ mの範囲であることが好ましく、これにより発光効率が向上され、輝度の高い発光ダイオードが得られる。また、光学特性に影響を与える傾向にある密に凝集した凝集体が形成されるのを抑制することができる。

また、本発明の第1と第2の発光ダイオードにおいて、中心粒径の頻度値は20%～50%の範囲であると、粒径のバラツキが少なくでき、これによって色ムラが抑制され良好なコントラストを有する発光が得られる。

さらに、本発明の第1と第2の発光ダイオードにおいて、前記透光性樹脂に前記蛍光物質と共に拡散剤を含有させると、より色ムラが抑制され均一な発光を得ることができ好ましい。

また、本発明の第1と第2の発光ダイオードにおいて、前記透光性樹脂からなる発光面は曲面を有することが好ましい。これによって発光素子の光が前記透光性樹脂から外部へ取り出される際、前記透光性樹脂と外部の空気層との界面で光が拡散され、大粒径蛍光物質を用いることにより生じやすい色ムラを抑制することができる。また発光面での光の取り出し効率が向上され、更に高出力に発光させることが可能となる。

また、本発明に係る第3の発光ダイオードは、正負の電極を構成する1対の金

属薄板が絶縁樹脂により電氣的に分離されるように接合されてなる金属ベースと収納部を形成するために前記金属ベースの一方の面の周囲に接合された側壁部とからなるパッケージと、前記収納部に設けられたLEDチップと、前記LEDチップを封止するように前記収納部に充填された透光性樹脂とを備えた発光ダイオードであって、

前記透光性樹脂は前記収納部からその周りの側壁部の上面に連続して形成されており、その透光性樹脂の上面は平坦でかつ前記金属ベースとほぼ平行であり、且つ前記透光性樹脂の外周側面は前記パッケージの外周側面とほぼ同一面上にあることを特徴とする。

このように構成された第3の発光ダイオードにより、信頼性及び量産性の優れた発光ダイオードが提供できる。また、前記透光性樹脂が前記収納部からその周りの側壁部の上面に連続して形成されているので、発光面が広がって発光ダイオードの上面全体となることで良好な指向特性が実現できる。

また、前記透光性樹脂にフィラーを含有させてもよく、その一種として発光素子からの光の一部を吸収し異なる波長を発光することが可能な蛍光物質を含有させてもよい。

蛍光物質を含有させた場合、色ムラが生じ易いが、本発明の構成にすると良好な発光面が得られ色ムラを抑制することができる。

また、蛍光物質の中心粒径は、 $15\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $20\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ である。このような粒径範囲の蛍光物質を用いると、蛍光物質の波長変換機能を効果的に発揮させることができ、かつダイシング工程が良好に行われ歩留まりを向上させることができる。

本発明に係る発光ダイオードの製造方法は、前記第3の発光ダイオードを製造するための方法であって、

前記収納部にそれぞれ対応する複数の貫通孔がグループ分けして形成された絶縁基板と、前記各貫通孔に対応して前記絶縁樹脂により分離された部分を有する金属ベース板とを接合することにより複数のパッケージの集合体からなるパッケージアセンブリを作製する第1の工程と、

前記貫通孔により形成された各パッケージの収納部にLEDチップを実装する

第2の工程と、

前記各グループに対応して1つの開口部が形成されたマスクを用いて孔版印刷により前記絶縁性基板の上面と前記貫通孔内に前記透光性樹脂を塗布して硬化させる第3の工程と、

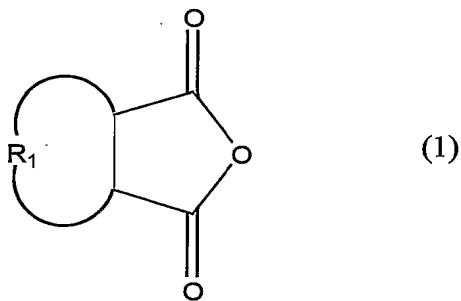
- 5 前記透光性樹脂が形成されたパッケージアセンブリを各パッケージごとに分割する第4の工程とを有することを特徴とする。

これによって、厚みが一定で且つ平滑な発光面及び端面を有する発光ダイオードを量産性良く形成することができる。

- 10 また、本発明に係る製造方法においては、前記孔版印刷は、減圧及び加圧を繰り返して行われることが好ましい。これにより極めて簡単に気泡等を脱泡させることができ、より特性バラツキが少なく発光ムラや色ムラの少ない発光ダイオードを製造することができる。

- 15 特に、無機物であるフィラーが透光性樹脂に含有されている場合、混合中に気泡が入りやすい傾向にある。また光の行路長が長くなり、各種のフィラー間、及びそれらと透光性樹脂との比重の違いによっても色ムラが生じやすいが、本発明の製造方法により色ムラを抑制することができる。また製造された個々の発光ダイオード間の色バラツキが少なく信頼性の高い発光ダイオードが得られる。

- 20 本件発明に係るエポキシ樹脂組成物は、65重量%以上が脂環式エポキシ樹脂から成るエポキシ樹脂と、前記エポキシ樹脂のエポキシ当量に対して0.005～1.5モルの一般式(1)で示される酸無水物又は一般式(2)で示されるジカルボン酸と、



(式中、 R_1 は炭素数0～12の環式若しくは脂肪族アルキル又はアリール、 R_2

は炭素数 0 ～ 12 のアルキル又はアリール)、前記エポキシ樹脂のエポキシ当量に対して 0.0001 ～ 0.01 モルのカチオン硬化剤とを含むことを特徴とする。

本件発明のエポキシ樹脂組成物は、脂環式エポキシ樹脂と酸無水物又はジカルボン酸（以下、酸無水物等）が反応してある程度の重合度を有する架橋オリゴマーを形成するため、従来の 1/10 から 1/100 の量のカチオン硬化剤で完全に硬化することができる。したがって、カチオン硬化剤が原因で起こる短波長の光吸収を抑制し、得られたエポキシ樹脂組成物の黄変を防止することができる。

また、本件発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ基の開環反応によるエーテル結合だけでなく、脂環式エポキシ樹脂と酸無水物等との架橋結合反応によるエステル結合も有しており、エポキシ樹脂同士が不規則に連結した 3 次元網目構造を有している。したがって、反応性希釈剤を用いなくても高い可撓性を有し、光半導体素子のモールド樹脂に用いた場合に、光半導体チップとモールド樹脂の間の熱応力を緩和して、クラックやワイヤ切れ等の問題を防止することができる。

エポキシ樹脂組成物の可撓性は、エポキシ樹脂と酸無水物等との反応で得られる架橋オリゴマーの分子量に比例する傾向にある。即ち、架橋オリゴマー中の酸無水物等のもつカルボキシル基のうち、エポキシ樹脂又は後述する助触媒と反応してエステルに転化するものの割合が高い程、得られるエポキシ樹脂組成物の可撓性が良好となる。エステル転化が進行している方が薄膜で硬化する際の酸無水物等の揮発が起き難いからと考えられる。架橋オリゴマー中の酸無水物等のもつカルボキシル基のエステル転化率は 10% 以上、好ましくは 70% 以上であることが望ましい。エステル転化率は、反応温度と時間により調節可能である。

また、本件発明のエポキシ樹脂組成物の利点は、脂環式エポキシ樹脂と酸無水物又はジカルボン酸とを反応させて架橋オリゴマーを得た後に、前記架橋オリゴマーと前記カチオン硬化剤との混合物を硬化させることが可能となる点にもある。即ち、脂環式エポキシ樹脂と酸無水物等を予め適当な反応容器中で反応させて架橋オリゴマーを形成しておき、その架橋オリゴマーとカチオン硬化剤の混合液を光半導体素子の基板上にモールドさせれば、薄膜状にモールドする場合であっても硬化反応中に酸無水物が揮発することを防止できる。また、架橋オリゴマーと

カチオン硬化剤の混合液の粘度は、酸無水物等の添加量やエステル転化率によって自由に調節できるため、ハンドリングに適した粘度を容易に設定することができる。また、架橋オリゴマーとカチオン硬化剤の混合液は、既にある程度重合が進行しているため、粘度の経時変化が少なく、ポットライフも長い。

- 5 さらに、本件発明に係るエポキシ樹脂組成物を光半導体素子のモールド樹脂に使用する場合、フィラー、蛍光剤粒子、拡散剤粒子、着色剤粒子等を機能粒子を適宜混合する事も考えられるが、架橋オリゴマーとカチオン硬化剤の混合液は比較的高粘度であるため、これら機能粒子の分散性が良い。このため、少ない粒子含有量で所望の機能発現が可能であり、機能粒子の光散乱・遮蔽等による光半導体素子の発光又は受光ロスを低減することができる。
- 10

- 本件発明のエポキシ樹脂組成物に用いる脂環式エポキシ樹脂には、シクロヘキセンエポキシ化物誘導体、水素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等を用いることが好ましい。これら脂環式エポキシ樹脂を用いることにより、光劣化を起こしにくく、かつ、可撓性に優れたエポキシ樹脂組成物を得ることができる。
- 15

- 本件発明のエポキシ樹脂組成物に用いるカチオン硬化剤には、芳香族スルホニウム塩、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族セレンニウム塩等を用いることが好ましい。これらカチオン硬化剤は、硬化速度が速く、少量で十分な硬化を得ることができる。

- 20 また、本件発明のエポキシ樹脂組成物は、さらに、酸無水物又はジカルボン酸に対して0.1～5.0当量の多価アルコール又はその重縮合体を含むことが好ましい。多価アルコールには、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等を用いることができる。これらの多価アルコール又はその重縮合体を添加することにより、得られるエポキシ樹脂組成物の可撓性をさらに向上することができる。
- 25

 また、本件発明に係る光半導体素子は、少なくとも一対のリード電極と、前記リード電極に電気的に接続された光半導体チップと、前記光半導体チップを封止するモールド樹脂を供えた光半導体素子であって、モールド樹脂が本件発明に係

るエポキシ樹脂組成物から成ることを特徴とする。これにより、モールド樹脂の黄変による発光又は受光効率の低下が少なく、また、熱サイクルによるチップ損傷やワイヤ切れの発生しにくい光半導体素子を得ることができる。

特に、本件発明に係る光半導体素子は、リード電極を形成した基板表面に前記
5 光半導体チップを接合して成る表面実装型である場合、また、光半導体チップが少なくとも In と Ga を含有する窒化物半導体から成る発光層を有し、主発光ピークが 550nm 以下である発光ダイオードチップである場合に、耐光性及び耐熱性の改善が顕著である。

また、本発明に係る蛍光物質の第1の製造方法は、原料とフラックスを混合し
10 て焼成することによって蛍光物質を製造する方法であって、

前記焼成工程は、第1の還元雰囲気中で焼成する第1の焼成工程と第2の還元雰囲気中で焼成する第2の焼成工程とを含んでなり、前記第1の還元雰囲気は前記第2の還元雰囲気より弱い還元性雰囲気であることを特徴とする。

本方法により蛍光物質を製造することにより、励起光に対する吸収効率の高い
15 蛍光物質を製造することができる。

また、本発明に係る蛍光物質の第1の製造方法において、前記フラックスとして、フッ化アルミニウムを用いることができる。

さらに、本発明に係る蛍光物質の第1の製造方法において、前記フラックスとしてフッ化バリウムとホウ酸を含むものを用いることができ、その場合には、液体
20 体をさらに含むことが好ましい。

このように、前記フラックスとしてフッ化バリウムとホウ酸を含むものを用いさらに液体を含ませることにより、発光色の色度変動を抑制できる。

また、本発明に係る蛍光物質の第2の製造方法は、原料とフラックスを混合して焼成することによって蛍光物質を製造する方法であって、

25 前記フラックスは、フッ化バリウムとホウ酸と液体を含むことを特徴とする。
本方法により製造された蛍光物質は発光色の色度変動を抑制できる。

前記製造方法において、前記液体として水を用いることができる。

前記製造方法において、前記原料として Y_2O_3 、 GdO_3 、 Al_2O_3 及び CeO_2 を用いることができる。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明に係る実施の形態 1 の SMD 型発光ダイオードの模式的断面図である。

5 図 2 A は、実施の形態 1 の蛍光物質の体積基準分布曲線（粒径に対する積算値）を示すグラフである。

図 2 B は、実施の形態 1 の蛍光物質の体積基準分布曲線（粒径に対する頻度値）を示すグラフである。

10 図 3 A は、実施の形態 1 に係る製造方法において、孔版印刷に用いるマスクの模式的平面図である。

図 3 B は、図 3 A のマスクの一部を拡大して示す模式的平面図である。

図 4 A ～ 図 4 D は、実施の形態 1 に係る製造方法における孔版印刷の工程図である。

15 図 5 は、実施の形態 1 に係る製造方法において、孔版印刷して透光性樹脂を硬化させた後のパッケージアセンブリの一部の断面図である。

図 6 は、本発明に係る実施の形態 2 の SMD 型発光ダイオードの模式的断面図である。

図 7 A、図 7 B は、実施例 5 の発光ダイオードの透光性樹脂の形成工程を示す断面図である。

20 図 8 は、本発明に係る実施例 1 の SMD 型発光ダイオードの模式的断面図である。

図 9 A は、比較例 1 の蛍光物質の体積基準分布曲線（粒径に対する積算値）を示すグラフである。

25 図 9 B は、比較例 1 の蛍光物質の体積基準分布曲線（粒径に対する頻度値）を示すグラフである。

図 10 A は、本発明に係る実施例 9 のランプ型発光ダイオードの模式的断面図である。

図 10 B は、図 10 A の点線円部分の拡大図である。

図 11 A は、エポキシ樹脂組成物について耐光性試験前の全光線透過率を示す

グラフである。

図 1 1 B は、エポキシ樹脂組成物について耐光性試験後の全光線透過率を示すグラフである。

5

図 1 2 A は、エポキシ樹脂組成物について耐熱試験前の全光線透過率を示すグラフである。

図 1 2 B は、エポキシ樹脂組成物について耐熱試験後の全光線透過率を示すグラフである。

図 1 3 は、エポキシ樹脂組成物をモールド樹脂に用いた発光ダイオードの常温寿命試験における出力強度の変化を示すグラフである。

10

図 1 4 は、エポキシ樹脂組成物をモールド樹脂に用いた発光ダイオードの高温高湿寿命試験における出力強度の変化を示すグラフである。

図 1 5 は、エポキシ樹脂組成物の粘度の経時変化を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

15

以下、図面を参照しながら本発明に係る実施の形態について説明する。

実施の形態 1.

20

本実施の形態 1 の発光ダイオードは、図 1 に示すように、パッケージの中に発光ダイオードチップ（LEDチップ）5 が透光性樹脂 8 によって封止されてなる表面実装型（SMD型）の発光ダイオードである。本実施の形態 1 の発光ダイオードにおいて、パッケージは金属ベース 2 と側壁部 1 とからなり、側壁部 1 は収納部 1 a を構成するために金属ベース 2 の一方の面の周囲に接合されている。LEDチップ 5 はパッケージの収納部 1 a にダイボンディングされてワイヤーボンディングにより所定の配線がされた後、透光性樹脂 8（例えば、LEDチップ上の厚さ約 1 mm）により封止されている。

25

ここで、本実施の形態 1 の発光ダイオードでは、封止樹脂 8 として本願特有のエポキシ樹脂が使用され、封止樹脂 8 には発光ダイオード（LED）チップにより発光された光を波長の異なる光に変換して出力する蛍光物質（蛍光体粒子）分散されており、以下のような特徴を有する。

第 1 に、透光性の封止樹脂 8 として、脂環式エポキシ樹脂と酸無水物又はジカ

ルボン酸が反応して架橋オリゴマーを形成し、少ない量のカチオン硬化剤で硬化可能なエポキシ樹脂組成物を使用することにより、耐光性及び耐熱性を向上させている。

第2に、透光性樹脂に分散させる蛍光物質（色変換部材）の粒度分布を、本願
5 に特有の分布とすることにより発光出力及び発光輝度を大きく改善している。

以下、本実施の形態1の発光ダイオードの構成について詳細に説明する。

<パッケージ>

本実施の形態において、パッケージの金属ベース2は正の端子を構成する金属薄板2aと負の端子を構成する金属薄板2bとが絶縁性樹脂4により接合されており、それぞれLEDチップ5の正電極5aと負電極5bにワイヤー7により接
10 続される。

ここで、本実施の形態1では、LEDチップ5は一方の金属薄板2b上にダイボンディング樹脂6によりダイボンディングされている。しかしながら、本発明では、LEDチップ5は他方の金属薄板2a上にダイボンディングされていても
15 良いし、金属薄板2aと金属薄板2bとに跨ってダイボンディングされていてもよい。

<LEDチップ5>

本実施の形態1の発光ダイオードは、LEDチップ5からの光の一部又は全部を蛍光物質により波長変換するように構成しているので、LEDチップ5としては、その蛍光物質を励起可能な発光波長の光を発光するものを用いる。本発明では、このようなLEDチップ5としてZnSe系、やGaN系など種々の半導体を用いて構成したものを使用することができるが、本発明においては蛍光物質を効率良く励起できる短波長の光が発光可能な窒化物半導体（ $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ 、 $0 \leq x$ 、 $0 \leq y$ 、 $x+y \leq 1$ ）を用いたLEDチップ5を用いることが
20 好ましい。このLEDチップ5は、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ （ $0 < x < 1$ ）を発光層として有しており、その混晶度によって発光波長を約365nmから650nmで任意に変えることができる。LEDチップ5の構造としては、MIS接合、PIN接合やpn接合などを有するホモ構造、ヘテロ構造あるいはダブルヘテロ構成のものが挙げられ、本発明ではいずれも用いることができるが、より高輝度のもの
25

が得られるダブルヘテロ構造を採用することが好ましい。また、発光層（活性層）を構成する半導体の組成やその混晶度によって発光波長を種々選択することができる。また、活性層を量子効果が生ずる薄膜を含んで構成した単一量子井戸構造や多重量子井戸構造とすることもできる。

- 5 窒化物半導体を使用したLEDチップ5の場合、基板にはサファイヤ、スピネル、SiC、Si、ZnO等の材料を用いることができるが、結晶性の良い窒化物半導体を量産性よく形成させるためにはサファイヤ基板を用いることが好ましい。このサファイヤ基板には、MOCVD法などを用いて窒化物半導体を形成させることができる。この際、サファイヤ基板にGaN、AlN、GaAlN
10 等のバッファ層を形成してその上にpn接合を有する窒化物半導体層を成長させることが好ましい。

- 窒化物半導体を使用したpn接合を有するLEDチップの例として、サファイヤ基板上にバッファ層を形成し、そのバッファ層の上に、n型窒化ガリウムで形成した第1のコンタクト層、n型窒化アルミニウム・ガリウムで形成させた
15 第1のクラッド層、窒化インジウム・ガリウムで形成した活性層、p型窒化アルミニウム・ガリウムで形成した第2のクラッド層、p型窒化ガリウムで形成した第2のコンタクト層を順に積層させたダブルヘテロ構造のLEDチップが挙げられる。

- 窒化物半導体は、不純物をドーピングしない状態でn型導電性を示すが、所望のn
20 型窒化物半導体を形成するためには、n型ドーパントとしてSi、Ge、Se、Te、C等を適宜導入することが好ましく、p型窒化物半導体を形成するためには、p型ドーパントであるZn、Mg、Be、Ca、Sr、Ba等をドーピングさせる。また、窒化物半導体は、p型ドーパントをドーピングだけではp型化しにくいためp型ドーパント導入後に、炉による加熱やプラズマ照射等により低抵抗化
25 させることが好ましい。このように所定の窒化物半導体層を順次形成した後、所定の位置に電極を形成したウエハーをチップ状にカットすることにより窒化物半導体を用いたLEDチップ5を作製することができる。

 本実施の形態1の発光ダイオードにおいて、白色系の光を発光させる場合は、蛍光物質からの発光波長との補色関係や透光性樹脂の劣化防止等を考慮してLE

Dチップ5の発光波長は400nm以上530nm以下に設定することが好ましく、420nm以上490nm以下に設定することがより好ましい。LEDチップそのものの発光効率を高めかつ蛍光物質の励起による発光効率を向上させるためには、LEDチップ5の発光波長を450nm以上475nm以下に設定することがさらに好ましい。なお、本発明では蛍光体の種類を選択することにより、400nmより短い紫外域の波長の光を発光するLEDチップを適用することもできる。

サファイヤやスピネルなど絶縁性基板を用いた窒化物半導体LEDチップは、半導体表面側にp型及びn型用の電極を形成するために、p型半導体をエッチングしてn型半導体を露出させ、p型半導体層及びn型半導体層の各々にスパッタリング法や真空蒸着法などを用いて所望の形状の各電極を形成する。半導体側から光を取り出す場合、p型半導体層のほぼ全面に形成する電極は、金属薄膜から成る透光性電極とする。

<蛍光物質>

蛍光物質の比重は、硬化前の液状樹脂の数倍に達する。また熱硬化性樹脂は、加熱硬化時、粘度が大きく低下する。このため、LEDチップを蛍光物質を含有した液状樹脂で覆い熱硬化すると、樹脂中の蛍光物質のほとんどは、LEDチップの周辺に密に集結して沈降してしまう傾向がある。

このように密に集結して沈降した蛍光物質は、重なり合ってLEDチップ5の周辺に沈降するため、LEDチップからの光を効率よく吸収できるのはLEDチップの表面の近傍に位置する蛍光物質のみに限られる。したがって、多くの蛍光物質は波長の変換機能を十分発揮することなく、逆に他の蛍光物質が波長変換した光を遮って単に光のエネルギーを減衰させるだけに作用する。その結果、発光ダイオードの発光出力の低下を引き起こすことになる。

そこで本発明では、全ての蛍光物質に波長変換機能を発揮させ最大限に活用できるような、特定の粒度分布を有する蛍光物質を用い、発光ダイオードの出力向上を図るものである。

具体的には、本実施の形態1の発光ダイオードに用いた蛍光物質は、大粒径蛍光物質81の集合体（第1分布）と小粒径蛍光物質82の集合体（第2分布）と

からなり、第1分布と第2分布の間にはほとんど蛍光物質が存在しない領域が存在する。本発明では、このように分布する蛍光物質を用いることにより、光学特性に悪影響を与える傾向にある凝集体の形成を防止し、かつ発光色の色むらを防止している。図2A、図2Bに、本実施の形態1において使用した蛍光物質の体積基準粒度分布曲線を示す。図2Aは各粒径における積算分布を示し、図2Bは各粒径における頻度分布を示す。

図2Aに示すように、本発明に用いられる蛍光物質は、体積基準分布曲線において、積算値0.01vol%～10vol%の間に傾きがゼロであるフラット領域を有する。このフラット領域は上述した第1分布と第2分布の間に位置し、ほとんど蛍光物質が分布していない粒径の範囲（領域）である。

ここで、本実施の形態1において、小粒径蛍光物質82の含有量は蛍光物質全体の0.01vol%～10vol%であり、大粒径蛍光物質81の含有量は蛍光物質全体の90vol%以上である。本発明において、より好ましい小粒径蛍光物質の含有量は0.01vol%～5vol%である。このように小粒径蛍光物質を少量とすることで、色むらを防止しつつ、LEDチップ及び大粒径蛍光物質からの光を遮らないように樹脂中に配置させることができる。

また、大粒径蛍光物質81の頻度ピーク粒径値は小粒径蛍光物質82の頻度ピーク値の20倍～90倍に設定することが好ましい。このように粒径差を大きくすることにより、発光ダイオードにおいて、それぞれの蛍光物質がそれぞれの作用（小粒径蛍光物質82は主として散乱機能、大粒径蛍光物質81は主として波長変換機能）を最大限に活用できるように配置させることができる。

すなわち、小粒径蛍光物質82は、光変換効率が低い、光を反射拡散させることができ、これにより発光色の色むらを防止している。このため、小粒径蛍光物質は透光性樹脂中においてLEDチップ周辺に沈降させるのではなく分散させることが好ましい。

本発明で用いられる小粒径蛍光物質は、ごく少量で且つ大粒径蛍光物質の粒径とかけ離れた小さい粒径に調整されており、これによって透光性樹脂中で小粒径蛍光物質が良好に分散された発光ダイオードが得られる。小粒径蛍光物質82の粒径は、0.2 μ m～1.5 μ mの範囲であることが好ましい。これによって、

各小粒径蛍光物質が凝集することを抑制できかつ光の散乱機能を効果的に発揮させることができる。また、前記範囲の粒径を有する小粒径蛍光物質 8 2 は未硬化の透光性樹脂中でほとんど沈降しないため、大粒径蛍光物質 8 1 と分離させて配置することが可能である。すなわち、大粒径蛍光物質 8 1 と小粒径蛍光物質 8 2 からなる本発明に係る蛍光物質は、LEDチップ 5 を覆う透光性樹脂中において、大粒径蛍光物質 8 1 がLEDチップ 5 の近い部分に存在し、その外側に小粒径蛍光物質 8 2 がほぼ均一に分散されて存在する。このように分散された蛍光物質において、大粒径蛍光物質 8 1 はLEDチップ 5 からの光を波長変換するように作用し、その外側の小粒径蛍光物質 8 2 はその反射機能により発光色の色むらを防止するように作用する。

また、前記小粒径蛍光物質 8 2 と前記大粒径蛍光物質 8 1 との間に頻度ピークを有する中粒径蛍光物質を含有させてもよい。波長変換されるべき光を全てを大粒径蛍光物質に吸収させて変換することは困難である。大粒径蛍光物質 8 1 は表面積が大きい分、粒径の大きい蛍光物質により反射される光が存在する。そこで、大粒径蛍光物質 8 1 と共に大粒径蛍光物質 8 1 より粒径が小さくかつ小粒径蛍光物質 8 2 より大きい中粒径蛍光物質を共存させ、大粒径蛍光物質 8 1 により吸収されきれなかった光は、前記中粒径蛍光物質に吸収させ色変換させる。このように、大粒径蛍光物質の表面にて反射されてしまったLEDチップからの光を効率よく色変換させることにより、最小限の蛍光物質含有量にて所望とする色調を得ることが可能となり、輝度を高めることができる。前記中粒径蛍光物質は、前記大粒径蛍光物質 8 1 の 0.3 倍～0.9 倍、より好ましくは 0.5 倍～0.8 倍の中心粒径を有することが好ましく、これにより前記大粒径蛍光物質の表面にて反射された光を効率よく吸収し色変換することができる。

一般的に、蛍光物質は粒径が大きいほど光変換効率が高くなる。本発明の発光ダイオードでは、さらに大粒径蛍光物質 8 1 の粒度分布を後述するように設定することにより、大粒径蛍光物質 8 1 をLEDチップ 5 の周辺において互いに重なり合わないよう配置し、LEDチップ 5 からの光を全ての大粒径蛍光物質 8 1 に効率よく吸収させ光を変換させるように構成している。

すなわち、本願発明に係る蛍光物質のうち大きい粒径を有する大粒径蛍光物質

81は、図4A、図4Bに示すように分布させているので、樹脂中において互いに重なり合うほど密に凝集されることはほとんどなく、好ましい間隔を有して沈降される。このため、LEDチップ5から発光される光は、LEDチップ5に近接している大粒径蛍光物質81のみではなく全ての大粒径蛍光物質81に光を導くことができる。これにより、より多くの蛍光物質を変換に寄与させることができ、各蛍光物質の光吸収率及び変換効率が向上される。

すなわち、粒径を適切に管理していない従来の蛍光物質を用いて、所望とする光を得るためには大量の蛍光物質を樹脂中に含有させる必要があり、蛍光物質層が厚くなりかつ互いに重なり合うために、光の変換に寄与しない蛍光物質の割合が増加し、その光を変換しない蛍光物質により光が隠蔽される傾向にある。このために従来のものでは取り出し効率が悪くなり高い輝度が得られないものとなっていた。しかしながら本発明のように、その平均粒径と粒度分布が管理された大粒径蛍光物質81を用いると、前記大粒径蛍光物質81が密に重なって沈降される確率は低く、従来より粗に大粒径蛍光物質81を分散させることができ、各蛍光物質から発光面までの距離も比較的短くできるため、変換後の光は樹脂に吸収されることなく高輝度を維持したまま効率よく外部に取り出される。

以上が本願発明における大粒径蛍光物質81の分布を設定する基本的な考え方である。

このように、本発明では、大粒径蛍光物質81と小粒径蛍光物質82とからなる蛍光物質を用い、さらに外部への光取り出し効率、光吸収効率、光変換効率を向上させるために大粒径蛍光物質81を良好な間隔でLEDチップ5の周辺に配置させて色変換層とすることにより、高光度及び高出力が可能な発光ダイオードを得ている。

本発明で用いられる大粒径蛍光物質81の粒径は、外部への光取り出し効率、光吸収効率、光変換効率を向上させるために、 $10\mu\text{m}$ ～ $60\mu\text{m}$ の範囲に設定することが好ましく、 $10\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の範囲に設定することがより好ましく、よりいっそう好ましくは $15\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ に設定する。 $10\mu\text{m}$ より小さく且つ前記小粒径蛍光物質82より大きい粒径を有する蛍光物質は、凝集体を形成しやすく、液状樹脂中において密になって沈降されるため、光の透過効率を減少さ

せてしまう。15 μm より小さく且つ前記小粒径蛍光物質82より大きい粒径を有する蛍光物質は、15 μm 以上のものに比較して凝集体を形成しやすく、製造工程上の管理が不十分であると液状樹脂中において密になって沈降されるため、光の透過効率を減少させてしまうおそれがある。

- 5 また、大粒径蛍光物質の粒度は揃っているほうが好ましく、これにより大粒径蛍光物質が密に沈降されるのをより効果的に防止することができる。大粒径蛍光物質の粒度分布の標準偏差は、特別な分級をすることなく、好ましい範囲である0.3以下に設定することができ、さらに分級をすることにより0.15以下にすることも可能である（本発明者らは、分級により標準偏差0.135の大粒径
- 10 蛍光物質が作製できることを確認した。）。

本発明では、このような大粒径の蛍光物質を用いることにより蛍光物質による光の遮蔽を抑制し発光ダイオードの出力を向上させている。また、本発明で用いられる大粒径蛍光物質の材料としては、光の吸収率及び変換効率が高く且つ励起波長の幅が広いことが好ましい。

- 15 このように、光学的に優れた特徴（光の吸収率及び変換効率が高く且つ励起波長の幅が広いという特徴）を有する大粒径蛍光物質81を、全蛍光物質中90 vol%以上含有させることにより、LEDチップの主波長周辺の光をも良好に変換して波長の異なる光を発光することができ、発光ダイオードの量産性も向上される。

- 20 このように本発明に係る発光ダイオードは、上述の蛍光物質を用いることにより、樹脂中のLEDチップ5から離れた部分に分散された小粒径蛍光物質82からなる光拡散機能を有する層と、LEDチップ5の周辺に良好な間隔を有して沈降された大粒径蛍光物質81からなる色変換層とに分離して配置することができる。これによって、本発明によれば、高出力で且つ高光度の光を色むらなく均一
- 25 に発光させることが可能な発光ダイオードが得られる。

ここで本発明において、蛍光物質の粒径は、体積基準粒度分布曲線により得られる値で示している。また、体積基準粒度分布曲線は、レーザ回折・散乱法により蛍光物質の粒度分布を測定し得られる。具体的には、気温25℃、湿度70%の環境下において、濃度が0.05%であるヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液

に蛍光物質を分散させ、レーザ回折式粒度分布測定装置（SALD-2000A）により、粒径範囲 $0.03\mu\text{m}\sim 700\mu\text{m}$ にて測定し得られたものである。

本発明において、蛍光物質の中心粒径とは、前記体積基準粒度分布曲線において積算値が50vol%のときの粒径値であり、 $15\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。また、この中心粒径値を有する蛍光物質が頻度高く含有されていることが好ましく、頻度値は20%～50%が好ましい。このように粒径のバラツキが小さい蛍光物質を用いることにより、色ムラが抑制され良好なコントラストを有する発光ダイオードが得られる。

すなわち、大粒径蛍光物質81はそれより粒径が小さい蛍光物質に比較して発光ダイオードの色むらを生じやすい傾向があるが、大粒径蛍光物質81において粒径のバラツキを小さくすると、バラツキの大きいものに比較して色ムラは改善される。

本発明の発光ダイオードにおいては、蛍光物質として、窒化物系半導体を発光層とする半導体LEDチップから発光された光を励起させて発光できるセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質をベースとしたものを用いることが好ましい。

具体的なイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質としては、 $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ （YAG:Ce）や $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9:\text{Ce}$ 、更にはこれらの混合物などが挙げられる。イットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質にBa、Sr、Mg、Ca、Znの少なくとも一種が含有されていてもよい。また、Siを含有させることによって、結晶成長の反応を抑制し蛍光物質の粒子を揃えることができる。

本明細書において、Ceで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質は特に広義に解釈するものとし、以下の蛍光物質を含むものである。

（1）イットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質において、イットリウムの一部あるいは全体がLu、Sc、La、Gd及びSmからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素に置換された蛍光物質。

（2）イットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質において、アルミニウムの一部あるいは全体がBa、Tl、Ga、Inからなる群から選ばれる少なくとも

も1つの元素に置換された蛍光物質。

(3) イットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質において、イットリウムの一部あるいは全体がLu、Sc、La、Gd及びSmからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素に置換され、アルミニウムの一部あるいは全体がアルミニウムの一部あるいは全体をBa、Tl、Ga、Inからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素に置換された蛍光物質。

更に詳しくは、一般式 $(Y_z Gd_{1-z})_3 Al_5 O_{12} : Ce$ (但し、 $0 < z \leq 1$) で示されるフォトルミネッセンス蛍光体や一般式 $(Re_{1-a} Sm_a)_3 Re'_5 O_{12} : Ce$ (但し、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、Reは、Y、Gd、La、Scから選択される少なくとも一種、Re'は、Al、Ga、Inから選択される少なくとも一種である。) で示されるフォトルミネッセンス蛍光体である。

この蛍光物質は、ガーネット構造のため、熱、光及び水分に強く、励起スペクトルのピークを450nm付近にさせることができ、発光ピークも、580nm付近にあり700nmまですそを引くブロードな発光スペクトルを持つ。

またフォトルミネッセンス蛍光体は、結晶中にGd (ガドリニウム) を含有することにより、460nm以上の長波長域の励起発光効率を高くすることができる。Gdの含有量の増加により、発光ピーク波長が長波長に移動し全体の発光波長も長波長側にシフトする。すなわち、赤みの強い発光色が必要な場合、Gdの置換量を多くすることで達成できる。一方、Gdが増加すると共に、青色光によるフォトルミネッセンスの発光輝度は低下する傾向にある。さらに、所望に応じてCeに加えTb、Cu、Ag、Au、Fe、Cr、Nd、Dy、Co、Ni、Ti、Euらを含むこともできる。

しかも、ガーネット構造を持ったイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体の組成のうち、Alの一部をGaで置換することで発光波長が短波長側にシフトする。また、組成のYの一部をGdで置換することで、発光波長が長波長側にシフトする。

Yの一部をGdで置換する場合、Gdへの置換を1割未満にし、且つCeの含有(置換)を0.03から1.0にすることが好ましい。Gdへの置換が2割未満では緑色成分が大きく赤色成分が少なくなるが、Ceの含有量を増やすことで

赤色成分を補え、輝度を低下させることなく所望の色調を得ることができる。このような組成にすると温度特性が良好となり、発光ダイオードの信頼性を向上させることができる。また、赤色成分を多く有するように調整されたフォトルミネセンス蛍光体を使用すると、ピンク等の中間色を発光することが可能な発光ダイオードを製作することができる。

このようなフォトルミネセンス蛍光体は以下のようにして作製することができる。まず、Y、Gd、Al、及びCeの原料として酸化物、又は高温で容易に酸化物になる化合物を使用し、それらを化学量論比で十分に混合して原料を得る。又は、Y、Gd、Ceの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を蔭酸で共沈したものを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウムとを混合して混合原料を得る。これにフラックスとしてフッ化バリウムやフッ化アンモニウム等のフッ化物を適量混合して坩堝に詰め、空气中1350～1450℃の温度範囲で2～5時間焼成して焼成品を得、つぎに焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通すことで得ることができる。

本願発明の発光ダイオードにおいて、このようなフォトルミネセンス蛍光体は、2種類以上のセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体や他の蛍光体を混合させてもよい。

YからGdへの置換量が異なる2種類のイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体を混合することにより、容易に所望とする色調の光を容易に実現することができる。特に、前記置換量の多い蛍光物質を上記大粒径蛍光物質とし、前記置換量の少なく又はゼロである蛍光物質を上記中粒径蛍光物質とすると、演色性および輝度の向上を同時に実現することができる。

<透光性樹脂>

透光性樹脂8は、65重量%以上が脂環式エポキシ樹脂から成るエポキシ樹脂に、エポキシ当量に対して0.005～1.5モルの酸無水物又はジカルボン酸を反応させて架橋オリゴマーとし、その架橋オリゴマーに少量のカチオン硬化剤（エポキシ当量について0.00005～0.003モル、好ましくは0.0001～0.01モル）を混合した溶液を、窒化物半導体LEDチップ5を収納した収納部1aの内部に塗布した後、加熱硬化することにより形成されている。

このようにして形成された透光性樹脂 8 は、青色光を吸収するカチオン硬化剤の含有量が従来の 1 / 10 から 1 / 100 の量であるため、樹脂の黄変は殆ど問題とならない。したがって、青色発光可能な窒化物半導体 LED チップ 5 の発光及び蛍光物質により波長変換された光を、高効率に外部に出力することができる。

5 また、透光性樹脂 8 は、比較的高い可撓性を有するため、透光性樹脂 8 と LED チップ 5 との熱膨張係数の相違によって生ずる応力を緩和して、窒化物半導体 LED チップ 5 へのクラック発生や、ワイヤ 7 の切断といった不良を防止することができる。

以下、透光性樹脂 8 に用いたエポキシ樹脂組成物の組成について詳細に説明する。

10

透光性樹脂 8 を構成するエポキシ樹脂組成物は、脂環式エポキシ樹脂を主成分とするエポキシ樹脂と、酸無水物又はジカルボン酸と、カチオン硬化剤とを必須成分としており、さらに、必要に応じて多価アルコール又はその重縮合体から成る助触媒等を含んでいても良い。各成分の詳細は次の通りである。

15 (エポキシ樹脂)

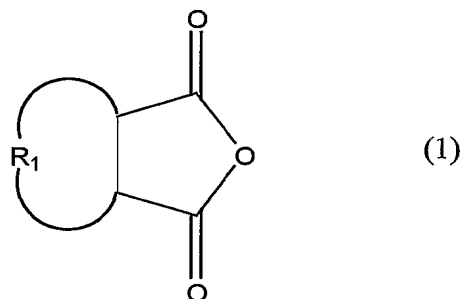
透光性樹脂 8 は高い透光性を維持する必要があるため、本件発明に用いるエポキシ樹脂は、脂環式エポキシ樹脂が全エポキシ樹脂成分 (= 硬化剤等を除いたエポキシ樹脂のみの全量) 中の 65 重量%以上、好ましくは 90 重量%以上を占めるようにし、着色成分となる芳香族成分、特にフェノール誘導体の含有量を極力減らす。脂環式エポキシ樹脂は、シクロヘキセンエポキシ化物誘導体、水素化ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等を単独又は 2 種以上を混合し使用することができる。特に、3, 4 エポキシシクロヘキシルメチルー 3', 4' エポキシシクロヘキシルカルボキシレートに代表されるシクロヘキセンエポキシ化物誘導体を主体に、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステルや、水素化ビスフェノール A ジグリシジルエーテルなどのシクロヘキサン誘導体とエピクロルヒドリンよりなるエポキシ樹脂を必要に応じて混合することが好ましい。また、ビスフェノール A ジグリシジエーテルよりなる液状又は固形のエポキシ樹脂なども必要に応じて混合することができる。

20

25

(酸無水物又はジカルボン酸)

酸無水物又はジカルボン酸には、以下の一般式（１）で示される酸無水物又は一般式（２）で示されるジカルボン酸を用いることができる。



式中、 R_1 は炭素数0～12の環式若しくは脂肪族アルキル又はアリールを示し、 R_2 は炭素数0～12のアルキル又はアリールを示す。酸無水物として、例えば、プロピオン酸無水物、無水コハク酸、1，2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、3-メチル-1，2シクロヘキサンジカルボン酸無水物、4-メチル-1，2シクロヘキサンジカルボン酸無水物、無水フタル酸、4，4'-ビ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、水素化メチルナジック酸無水物などを用いることができる。また、ジカルボン酸として、例えば、4，4'-ビフェニルジカルボン酸、2，2'-ビフェニルジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、1，6-ヘキサンジカルボン酸、1，2-シクロヘキサンジカルボン酸、1，3-シクロヘキサンジカルボン酸、1，4-シクロヘキサンジカルボン酸、o-フタル酸、m-フタル酸、p-フタル酸などを用いることができる。

エポキシ樹脂に酸無水物又はジカルボン酸を混合して架橋オリゴマーを形成した後に、架橋オリゴマーにカチオン硬化剤を混合して硬化させる場合、エポキシ当量に対して酸無水物又はジカルボン酸を0.005～0.5モルの割合で、好ましくは0.01～0.2モルの割合で混合することが好ましい。一方、エポキシ樹脂に酸無水物又はジカルボン酸とカチオン硬化剤とを同時に混合して硬化させる場合、エポキシ当量に対して酸無水物又はジカルボン酸を0.005～1.5モルの割合で、好ましくは0.1～0.8モルの割合で混合することが好ましい。

(カチオン硬化剤)

カチオン硬化剤には、芳香族スルホニウム塩、芳香族ジアゾニウム、芳香族ヨードニウム塩、芳香族セレンニウム等を用いることができる。芳香族スルホニウム塩は、熱及び／又は360nm以下の紫外光により分解しカチオンを発生する。

例えば、トリフェニルスルホニウム六フッ化アンチモン塩、トリフェニルスルホニウム六フッ化りん塩などである。特にトリフェニルスルホニウム六フッ化アンチモン塩は硬化速度が速く少量配合でも十分硬化する。カチオン硬化剤は、エポキシ当量に対して0.00005～0.003モル、好ましくは0.0001～0.01モル、より好ましくは0.0002～0.005モル用いることが好ましい。

(助触媒)

助触媒として用いる多価アルコールとして、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等を用いることができる。また、これら多価アルコールのうちの1種又は2種以上を縮合重合した重縮合体を用いることもできる。多価アルコール又はこれらの重縮合体は、酸無水物又はジカルボン酸に対して0.1～5.0当量、好ましくは0.2～3.0当量用いることが望ましい。

尚、透光性樹脂8に用いるエポキシ樹脂組成物は、上記各組成以外の成分を含有していても構わない。例えば、透光性樹脂8に、フィラー10を含有させても良い。また、フィラーの他に、拡散剤、着色剤等の種々の機能粒子を含有させることもできる。

次に、透光性樹脂8の形成方法の詳細について説明する。

透光性樹脂8の形成には、(i) エポキシ樹脂に酸無水物等とカチオン硬化剤とを同時に混合した溶液を塗布・硬化する方法と、(ii) エポキシ樹脂に酸無水物等を反応させて架橋オリゴマーとした後、その架橋オリゴマーにカチオン硬化剤を混合した溶液を塗布・硬化する方法とがある。例えば、透光性樹脂8を500μm以下に形成する場合は、(ii)の方法が好ましい。(ii)の方法を採用することにより、透光性樹脂8を薄い膜状に塗布して硬化する際の酸無水物等の揮

発を防止することができ、また、塗布する溶液の粘度調整が容易でポットライフも長くなるため作業性が良好となる。

以下、(ii)の方法について詳細に説明する。

まず、適当な反応容器中で、65重量%以上が脂環式エポキシ樹脂から成るエ
5 ポキシ樹脂に、エポキシ当量に対して0.005～0.5モル、好ましくは0.
01～0.20モルの酸無水物又はジカルボン酸を反応させて架橋オリゴマーと
する。助触媒として多価アルコール又はその重縮合体を使用する場合は、酸無水
物又はジカルボン酸と同時にエポキシ樹脂に混合する。エポキシ樹脂と酸無水
物又はジカルボン酸との反応は、酸化などの副反応が起きにくい室温で行うことが
10 好ましい。酸無水物の場合の反応時間は約1～360時間、ジカルボン酸の場合
の反応時間は約1～180時間である。酸無水物の開環反応を促進して反応時間
を短縮するため、50～150℃（好ましくは60～120℃）に加熱しても良
い。

次に、得られた架橋オリゴマーにエポキシ当量に対して0.00005～0.
15 03モル、好ましくは0.0001～0.01モルのカチオン硬化剤を混合した
溶液を調整する。そして混合溶液を、窒化物半導体LEDチップ5を収納した収
納部1aの内部に充填した後、加熱により硬化して透光性樹脂8が形成される。
混合溶液は、80～100℃で2～4時間加熱して1次硬化させ、140～15
0℃で2～4時間加熱して2次硬化させることが好ましい。

20 尚、より具体的な製造方法は後述する。

以上のようにして最終的に得られるエポキシ樹脂組成物の可撓性は、中間で得
られた架橋オリゴマーの分子量に比例する。即ち、酸無水物又はジカルボン酸の
カルボキシル基のうち、エポキシ樹脂又は助触媒と反応してエステルに転化する
ものの割合が高い程、得られるエポキシ樹脂組成物の可撓性が良好となる。また、
25 架橋オリゴマーとカチオン硬化剤の混合液の粘度は、架橋オリゴマーの分子量に
依存するため、酸無水物等の添加量やエステル転化率を調節することによって自
由に粘度を調節することができる。

<実施の形態1の製造方法>

次に、本実施の形態1の発光ダイオードの製造方法について説明する。

本製造方法は、実施の形態 1 の表面実装型の発光ダイオードを安定した品質でかつ量産性良く製造する方法である。

5 本製造方法において、透光性樹脂で LED チップ 5 を覆う工程までは、複数のパッケージを一括して処理するために、複数のパッケージが集合してなるパッケージアセンブリが用いられる。このパッケージアセンブリは、各パッケージの収納部 1 a に対応する複数貫通孔 1 0 1 a が形成された絶縁性基板 1 0 1 と金属ベース板 1 0 2 とが接合されて作製されている。

10 ここで、絶縁性基板 1 0 1 は、例えば厚さが 0. 0 6 mm ~ 2. 0 mm の樹脂積層品等からなり、厚さ方向に貫通する複数の貫通孔 1 0 1 a が形成されている。貫通孔 1 0 1 a の横断面形状は楕円であってもよいし、円形又は方形でもよい。すなわち、本発明は貫通孔 1 0 1 a の横断面形状によって限定されるものではなく、種々の形状の中から任意に選定することができる。また、貫通孔 1 0 1 a においては、貫通孔 1 0 1 a の開口径が絶縁基板の一方の面（金属薄板と接合される面）から他方の面に向かって大きくなるように貫通孔の側面を傾斜させることが好ましい。このように貫通孔 1 0 1 a の側面を傾斜させると、LED チップから貫通孔の側面に向かって出射された光を側面で反射させて上方に出力することができるので、LED チップ 5 から出射された光を効率良く発光ダイオードから取り出すことができる。

20 また、金属ベース板 1 0 2 は個々のパッケージごとに切断されたときに、各パッケージにおいて金属薄板 2 a と金属薄板 2 b とが絶縁性樹脂 4 により電氣的に分離されるように、各貫通孔にそれぞれ対応して分離溝が形成されてその分離溝の中に絶縁性樹脂 4 が充填されている。

各パッケージ部分において、貫通孔 1 0 1 a 内で金属薄板 2 a の一部、絶縁性樹脂 4、及び金属薄板 2 b の一部が露出されている。

25 さらに、パッケージアセンブリにおいてはさらに、後述のマスク 1 1 2 の 1 つの開口部 1 1 3 に対して複数のパッケージがグループ化されて配置されている。

< LED チップの実装 >

上述のように構成されたパッケージアセンブリの各貫通孔（収納部）の所定の位置にダイボンド樹脂を用いて LED チップ 5 をダイボンディングして、ワイ

ヤーボンディングにより所定の配線をする（図 5）。

各貫通孔の内側には金属薄板 2 a と金属薄板 2 b が露出され、LED チップ 5 は負電極である金属薄板 2 b 上に接着され、その LED チップ 5 の p 側電極 5 a 及び n 側電極 5 b はそれぞれ、ワイヤ 7 によって金属薄板 2 a 及び金属薄板 2 b に接続される。

<第 1 の工程：孔版印刷>

次に、封止部材である透光性樹脂（本発明のエポキシ樹脂組成物）8 は、チャンバー内にて孔版印刷により塗布される。図 3 A は本実施の形態 1 に係る製造方法の孔版印刷に用いられるマスク 1 1 2 の平面図である。マスク 1 1 2 には、図 3 A に示すように、複数の開口部 1 1 3 が形成されており、各開口部 1 1 3 の位置及び大きさは、1 つの開口部 1 1 3 に対して、1 つのグループにまとめられた複数のパッケージが対応するように設定される（図 3 B）。このように本発明で用いられるマスクは、各貫通孔内だけに透光性樹脂を設けるのではなく、周囲の絶縁性基板 1 0 1 上にも樹脂層が形成されるように設計されている。本実施の形態の製造方法では、このようなマスク 1 1 2 を用いて孔版印刷を行うことで、絶縁基板の貫通孔 1 0 1 a 内及び絶縁性基板 1 0 1 上に硬化後も表面が平滑面となるように透光性樹脂を形成することができる。

すなわち、本製造方法では、図 5 に示すように開口部 1 1 3 の周辺部分の透光性樹脂を平坦に形成するのが難しい部分を除いて、グルーピングされた複数のパッケージを配置して、複数のパッケージが配置された部分に透光性樹脂を一定の厚さでかつ表面が平坦になるように形成することにより、パッケージ間における透光性樹脂層の厚さのバラツキを抑えかつ各パッケージの透光性樹脂の表面の平坦化を図っている。

このように、複数の発光ダイオードに対して一度に透光性樹脂を形成した後、図 5 に示す点線の部分で切断して分離して個々の発光ダイオードとしている。これにより、均一な膜厚を有する発光ダイオードを発光ダイオード間にサイズや色バラツキが生じないように歩留まり良く形成することができる。また、マスクの板厚を調整することで前記絶縁性基板上に形成する透光性樹脂の膜厚を任意に変更することができる。

次に、各開口部 1 1 3 において、複数のパッケージが配置された部分に透光性樹脂を一定の厚さでかつ表面が平坦になるように形成する方法の一例を具体的に説明する。

(ステップ 1)

5 まず、貫通孔 1 0 1 a をマスク 1 1 2 側に向けたパッケージアッセンブリ 1 0 0 を昇降ステージ 1 1 7 上に吸引して (図 4 A)、ステージ 1 1 7 を上昇させてパッケージアッセンブリ 1 0 0 とマスク 1 1 2 とを位置合わせして、マスク 1 1 2 の下面に接触させる (図 4 B)。これによりパッケージアッセンブリの反りを矯正した状態でパッケージアッセンブリ 1 0 0 をマスク 1 1 2 に接触させること
10 ができる。このように、パッケージアッセンブリ 1 0 0 の反りを矯正することにより、パッケージアッセンブリ 1 0 0 上の一面に均一な膜厚の透光性樹脂を形成することが可能になる。すなわち、パッケージ基板に反ったまま封止部材を形成すると、形成された個々の発光ダイオード間に厚さのバラツキが生じ歩留まりが悪化する。

15 蛍光物質を含有させた透光性樹脂は、図 4 A に示すように、大気圧下でマスク 1 1 2 の開口部外の端に配置させる。この状態で減圧して脱泡を行う。減圧は 1 0 0 P a ~ 4 0 0 P a の範囲に設定することが好ましく、この範囲であると樹脂内部に含まれる気泡を効果的に取り出すことができる。上述のパッケージアッセンブリ 1 0 0 とマスク 1 1 2 を用いた本実施の形態では、透光性樹脂として比較
20 的高い粘度のものをを用いることができる。

 本実施の形態 1 のように、蛍光物質を透光性樹脂に含有させて使用する場合、特に大きい粒径を有する蛍光物質は液状の樹脂中での沈降速度が速いため、分散均一性を保持する上である程度の粘度を有する樹脂を用いることが好ましい。
 しかしながら、粘度が高い樹脂ほど脱泡が困難となり製造歩留まりが低下するお
25 それがある。そこで本発明では、まず孔版印刷を行う前工程として一度減圧を行って脱泡し、その後加圧及び減圧を繰り返しながら孔版印刷を行うという方法を採用することにより、製造歩留まりを低下させることなく高い粘度の透光性樹脂を用いることを可能としている。これにより、大きい粒径の蛍光物質を用いた場合に生じやすい色バラツキを改善することを目的として、高い粘度の樹脂の使用

が可能になる。また、高い粘度の樹脂の使用した場合でも、歩留まり良く発光ダイオードを製造することができる。

透光性樹脂中に気泡が混合されたまま封止されると、気泡がLEDチップからの光や蛍光物質の発光を反射屈折させるため、色ムラや輝度ムラが顕著に観測される。そのため蛍光物質を含有した透光性樹脂を形成する際、本実施の形態のよ
5 うに減圧及び加圧を繰り返すことは極めて効果的であり、色ムラや輝度ムラを抑える賢著な効果がある。また、透光性樹脂中に気泡が含まれると、それが原因となって透光性樹脂の剥離やワイヤの接着部分の剥離、ワイヤ切れ等が生じる場合があり、信頼性が低下してしまう。したがって、本方法により気泡を防止するこ
10 とは信頼性を向上させる上でも極めて有効である。

<ステップ2>

次に減圧下において、1往復目の往スキージ走査が行われる（図4C）。この際に用いられる往スキージ用ヘラ114は、図4Cに示すように、マスク112の垂直ラインに対して動作方向に傾いており、エア一圧によりヘラ114をマスク112に押し当てて動作させ樹脂8をマスク112の開口部113に流し込む。
15 往スキージ走査は減圧下で行われるため昇降ステージ117の吸引作用は意味をなさないが、物理的に昇降ステージ117をマスク112に押し当てているためパッケージアセンブリ100とマスク112とのズレは生じない。

<ステップ3>

次に大気圧まで加圧し、加圧完了後、1往復目の復スキージ走査が往スキージ走査と逆方向に行われる（図4D）。復スキージ用ヘラ115は、マスク112の垂直ラインに対して動作方向に往スキージ用ヘラ114よりも大きく傾け且つ往スキージ走査のときよりも強いエア一圧により作動させる。このように、強い圧力により復スキージ用ヘラ115とマスク112との接触面積を大きくして再
20 び透光性樹脂を充填させることにより、開口部113内に充填された樹脂の表面に現れた気泡を効率よく除くことができ封止部材の表面を平滑な面に仕上げる
25 ことができる。

<ステップ4>

ステップ2及びステップ3と同様にして、減圧及び加圧を繰り返して脱泡させ

ながら往復スキージを数回行い、開口部 1 1 3 内に均一な膜厚で樹脂を充填させる。

<ステップ 5>

この状態（マスク 1 1 2 をパッケージアッセンブリ 1 0 0 に接触させた状態）
5 で透光性樹脂を硬化して、硬化した後にマスクを除去することによって LED チップが配置された貫通孔内及び絶縁性基板上面に一体成形された透光性樹脂の上面をパッケージ底面とほぼ平行で且つ平滑な面にすることができる。

このような孔版印刷による封止樹脂形成方法を用いることにより、硬化前でも比較的高い粘度の透光性樹脂を用いることが可能になる。そのため、粘度の低い
10 樹脂を用いた場合のように、樹脂中を蛍光物質が自由に沈降あるいは浮遊することはない。そのため、蛍光物質の混合状態を比較的良好に維持することができる。また、成形時において、透光性樹脂が熔融して液体として存在する時間は数分から数十秒と、ポッティング方法により貫通孔内に流し込んで熱硬化形成する数時間と比較して極めて短くできる。さらに、固化までの時間も極めて短くできるので、LED チップ上に蛍光物質が重なり合って沈降するような状態を回避すること
15 ができる。

すなわち、本実施の形態 1 の製造方法によれば、粘度の高い透光性樹脂を用いることができるので、透光性樹脂に蛍光物質を含有させてから、基板上に充填させるまでの間における樹脂と蛍光物質との分離を防止できる。これにより、発光
20 ダイオード間における蛍光物質の含有量のバラツキを抑えることができ、同一製造ロット内、及び製造ロット間の、色バラツキの少ない発光ダイオードの製造が可能となる。また、製造歩留まりを向上させることができる。

また、各貫通孔に充填されてから硬化させるまでの間に、大粒径蛍光物質が LED チップの表面近傍に密に沈降することも回避でき、各大粒径蛍光物質の光変換機能を効果的に発揮させることが可能になる。また、小粒径蛍光物質を大粒径
25 蛍光物質粒子の外側の透光性樹脂中に均一に配置でき、これにより発光ダイオードの色むらを防止することができる。

特に YAG : Ce 蛍光体を蛍光物質として含有した白色発光が可能な発光ダイオードとした場合、透光性樹脂に比べ蛍光物質の比重が大きく、密に沈降する傾

向があるが、その場合でも大粒径蛍光物質 8 1 が LED チップ 5 の表面近傍に密に沈降すること等を回避でき、色温度の均一な発光ダイオードを安定して製造できる。

次に、ダイシング工程について詳細に説明する。上述のようにして透光性樹脂を形成（硬化）した後、以下のようにダイシングして個々の発光ダイオードに分割される。

<第 2 の工程：ダイシング工程>

（ダイシングステップ 1）

まず、樹脂を硬化させた後、パッケージアセンブリ 1 0 0 の透光性樹脂側をダイシングシートに接着する。上述したように、パッケージアセンブリ 1 0 0 のダイシングシートとの接着面は実質的に同一材料からなり且つ平滑な平面であるので接着強度を強くできる。これにより、ダイシング時におけるチップの飛びやダイシングズレが防止でき、歩留まり良く個々の発光ダイオードに切断することができる。

これに対して、パッケージアセンブリの個々の貫通孔に対応した開口部を有するマスクを用いて樹脂の充填及び硬化を行った場合、充填された樹脂は熱収縮して貫通孔分部で陥没してしまいダイシングシートと接する面は貫通孔上を除く絶縁性基板上面のみとなり密着性が低下する。また、個々の貫通孔に対応した開口部を有するマスクマスクを用いて樹脂量を多めに充填して硬化させると、ダイシングされる部分である絶縁性基板上面よりも樹脂の上面が高くなり、ダイシングシートとの接着面が樹脂上面のみとなり、この場合もパッケージアセンブリとダイシングシートとの接着強度が極端に弱くなりダイシングズレが生じる。このようにパッケージアセンブリとダイシングシートとの固定が不安定なままダイシングを行うと、チップの飛びやダイシングズレが生じる。また、得られた発光ダイオードの切り口にはバリが生じる等の不都合もある。バリは後工程の実装過程等で割れる恐れがあり、前記バリ部分が深く割れてしまうと、外部から封止部材内に湿気が混入され、発光ダイオードの信頼性が低下したり内部の金属部分が酸化されて変色してしまうなどの不良の原因となる。

<ステップ 2>

ステップ1にて密着性良くダイシングシートに固定されたパッケージアッセンブリを、パッケージアッセンブリ底面側からダイシングブレードにより個々に切断する（図5の破線に沿って切断する）。ダイシングブレードとはボンドを中心として周囲に粒径の小さいダイヤモンドの粒体を集結させてなるものである。この
5 のような構成のダイヤモンドブレードは、パッケージアッセンブリをダイシングする際に粒体の間に発光ダイオードの切りくずの一部である金属の破片が目詰まりしやすい。そこで第1の工程において、封止部材である透光性樹脂中に堅いフィラーを含有させると、目詰まりした金属が前記フィラーにより掻き出されて、ダイシング工程を良好に行うことができるので好ましい。特に粒径が大きいフィ
10 ラーを用いると、上述の作用効果が大きくなる。本実施の形態1では、粒径が大きい大粒径蛍光物質をフィラーとして用い、かつその大粒径蛍光物質は高い硬度を有するため、上述の作用効果が大きくなる。

以上ような製造方法で作製された発光ダイオードでは、透光性樹脂が絶縁基板の上面と絶縁基板の貫通孔内とに一体的に成形されており、透光性樹脂の上面が
15 パッケージ底面とほぼ平行であり、且つ透光性樹脂の外周側面は前記パッケージの外周側面とほぼ同一面上にある。このように発光ダイオードの上面を全て透光性樹脂を形成することで発光面を広くでき出力を向上させることができる。また、絶縁基板上の透光性樹脂により、LEDチップからの光が外部により拡散され良好な指向特性を有する発光ダイオードが得られる。また、前記絶縁基板上の透光
20 性樹脂にフィラーが含有されている場合、そのフィラーによりさらにその作用が増大され好ましい発光特性を有する発光ダイオードが得られる。

以上詳細に説明したように、本発明に係る実施の形態の発光ダイオードは、それぞれの粒径分布領域がかけ離れた小粒径蛍光物質及び大粒径蛍光物質とを有するように分級された蛍光物質を用い、それらの作用が最大限に活用できるように
25 配置させることにより、光度及び発光出力を向上させることができる。小粒径蛍光物質は、全蛍光物質の0.01vol%～10vol%の範囲で透光性樹脂中に分散された状態で硬化されることにより、良好に光を散乱することができ均一な発光が得られる。また大粒径蛍光物質は、高い発光効率を十分に発揮できる状態でLEDチップの周辺に配置させることが可能な粒径範囲に調整されることにより、

本来の作用である波長変換作用を十分に発揮することができる。また、本実施の形態で用いられた大粒径蛍光物質は広い励起波長を有するので、電流によるLEDチップの波長シフトやパッケージ小型化による色度の低下等にも対応することができ、信頼性及び量産性の優れた発光ダイオードを形成することができる。

- 5 また、本実施の形態の発光ダイオードの製造方法によって、発光特性が安定した発光ダイオードを量産性良く製造することができる。また、量産工程が長時間に及ぶ場合においても、最初に製造された発光ダイオードと、後に製造された発光ダイオード間の発光ばらつきが極めて小さくできる。さらに、発光ダイオード内における発光ムラを低減させることができるため歩留りを向上させることができる。
- 10

- 本実施の形態1で説明した本発明に係る透光性樹脂は、エポキシ樹脂と酸無水物又はジカルボン酸との架橋オリゴマーをカチオン硬化剤で硬化させたため、黄変が少なく、かつ可撓性に優れたエポキシ樹脂組成物を提供することができる。また、本発明により得られたエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂に対する酸無水物又はジカルボン酸の添加量又はそれらのエステル転化率を調整することで自由
- 15
- に粘度調節ができ、ポットライフも長いため、作業性にも優れている。

実施の形態2.

- 図6は、本発明に係る実施の形態2のSMD型発光ダイオードの模式的断面図である。本実施の形態2の発光ダイオードは、サファイヤ基板上に $Ga_{1-d}Al_dN$ ($0 \leq d \leq 1$) からなるバッファ層を介して窒化物半導体 ($Al_xGa_yIn_zN$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $x + y + z = 1$) からなるpn接合が形成されているLEDチップ5を一对のリード電極12a, 12bを有するガラスエポキシ基板12上に配置させたものである。LEDチップ5は少なくとも窒化物半導体層からなる発光層を有している。このLEDチップ5の一方の面側に設けられた正負の各電極は、一对のリード電極12a, 12bとそれぞれ導電性ワイヤー7にて電氣的に接続されている。
- 20
- 25

そして、実施の形態2の発光ダイオードでは、透光性樹脂18中に実施の形態1と同様の蛍光物質を分散させている。

すなわち、透光性樹脂 18 中に分散された蛍光物質は、大粒径蛍光物質 81 と小粒径蛍光物質 82 とからなり、発光ダイオードにおいて全ての大粒径蛍光物質 81 に波長変換作用を最大限に発揮させ、発光ダイオードの出力向上を図るとともに、小粒径蛍光物質 82 により色むらを防止したものである。

- 5 本実施の形態の発光ダイオードにおいて、透光性樹脂 18 は実施の形態 1 で説明したエポキシ樹脂を用いることが好ましい。

しかしながら、実施の形態 2 では、パッケージの中に樹脂を充填するものではなく、基板上に樹脂をモールドするものであるため、その製造方法に適する他のエポキシ樹脂やガラス、シリコン樹脂、アクリル樹脂等を用いることもできる。

10

実施の形態 3.

本発明に係る実施の形態 3 の発光ダイオードは、例えば、図 1 又は図 6 の構造において、400nm 付近の短波長域を主発光ピークとする紫外線が発光可能な LED チップを用いて構成した発光ダイオードである。紫外線が発光可能な LED チップは、窒化物半導体系の半導体層をサファイヤ基板上に成長させることにより容易に構成することができる。

15

この本実施の形態 3 の発光ダイオードでは、透光性樹脂として比較的紫外線に強い樹脂やガラス等を使用し、蛍光物質は実施の形態 1 で説明した粒度分布を有する蛍光物質を用いる。

20

蛍光物質の材料としては、紫外域の短波長の光により励起されて赤色光を発光する、 $Y_2O_2S : Eu$ 蛍光体、紫外域の短波長の光により励起されて青色光を発光する、 $Sr_5(PO_4)_3Cl : Eu$ 、紫外域の短波長の光により励起されて緑色光を発光する、 $(SrEu)O \cdot Al_2O_3$ を用いることができる。

25

また、赤色蛍光体、青色蛍光体及び緑色蛍光体を混合して LED 素子の表面に色変換層として分布させることにより、白色光を出力する白色発光ダイオードを作製することができる。

上記蛍光物質の他、赤色蛍光体として $3.5MgO \cdot 0.5MgF_2 \cdot GeO_2 : Mn$ 、 $Mg_6As_2O_{11} : Mn$ 、 $Gd_2O_2 : Eu$ 、 $LaO_2S : Eu$ 、青色蛍光体として $Re_5(PO_4)_3Cl : Eu$ (ただし Re は Sr 、 Ca 、 Ba 、 Mg

から選択される少なくとも一種)、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$ 等を好適に用いることができる。これらの蛍光物質を用いることにより高輝度に発光可能な白色発光ダイオードを得ることができる。

5 本実施の形態3の発光ダイオードにおいて、蛍光物質は、実施の形態1と同様の大粒径蛍光物質81と小粒径蛍光物質82とからなるので、紫外光を効率よく変換することができる色変換層が形成され、高輝度の発光ダイオードが得られる。特に、複数の種類の蛍光体を用いて混色発光させる場合は、小粒径蛍光物質の散乱作用により色ムラを効果的に抑制することができ好ましい。

10 これら異種の蛍光物質を混合して1層の色変換薄膜層を形成する場合、各蛍光物質の中心粒径及び形状は類似していることが好ましい。これによって各種蛍光物質から発光される光が良好に混色され色ムラを抑制することができる。

15 本実施の形態3では、各蛍光物質をそれぞれの別の色変換層として形成してもよい。各蛍光物質の色変換層を多重層として配置させる場合、それぞれの蛍光物質の紫外光透過率を考慮して、LEDチップ上に赤色蛍光物質層、緑色蛍光物質層、及び青色蛍光物質層と順に積層させると、全ての層に紫外光を効率的に吸収させることができ好ましい。更に、色変換多重層において下層から上層にかけて各層中の蛍光物質の粒径が小さくなるように、各蛍光物質の中心粒径を青色蛍光物質>緑色蛍光物質>赤色蛍光物質とすると、最上層まで良好に紫外光を透過させることができると共に色変換多重層において紫外光をもれなく吸収させること
20 ができる好ましい。

そのほか、ストライプ状、格子状、またはトライアングル状となるように各色変換層をLEDチップ上に配置させることもできる。この際異なる蛍光体を含む異なる層の間に間隔を設けて配置してもよく、このようにすると混色性が良好となる。一方、LEDチップの周囲を全て覆うように色変換層を配置すると、紫外
25 光が封止樹脂等の外部に吸収されることを抑制することができ好ましい。

実施の形態4.

本発明に係る実施の形態4は、発光ダイオードに適した蛍光物質の製造方法に関するものであり、発光色の色度ズレが防止でき、赤味成分の減少を防止するこ

とができる蛍光物質の合成法である。

蛍光物質の合成法として、蛍光物質の各原料を化学量論的に混合し混合原料にフラックスとしてホウ酸を添加して焼成する方法が特開昭48-4985号公報に開示されている。また、特開昭61-36038号公報には各原料を化学量論的に混合した混合原料にフラックスとしてフッ化バリウムを添加し粒子を成長させることが開示されている。

しかしながら、粒子成長を促すため、ホウ酸にフッ化バリウムを添加したものをフラックスとして用いて蛍光物質を形成すると、励起光を照射して得られる発光色の色度にズレが生じ、赤味成分が減少する。

そこで本実施の形態4では、混合原料とフッ化バリウムを含むフラックスからなる混合物を焼成する際、前記混合物に液体を添加して焼成することにより、蛍光物質の色度変動を抑制したものである。この作用は、焼成時に液体を加えることにより混合原料同士が密となり反応性が向上され、材質が均一でかつ粒子形状の揃った蛍光物質が得られることによるものと考えられる。また、焼成の際に押圧することにより、さらに効果を高めることができる。

また、添加する液体量が増すほど粒子形状の揃いが良く、色度の変動を抑制することができる。液体量は混合原料に対して、5wt%～200wt%が好ましく、より好ましくは、10wt%～70wt%、さらに好ましくは50wt%～70wt%である。また、蛍光物質の原料として、付活剤として働くCeに加えFeを含有させると、上記効果が高まる。

また、本実施の形態4の蛍光物質の製造方法では、蛍光物質の原料を混合した混合原料とフラックスからなる混合物を、大気中又は弱還元雰囲気中にて行う第一焼成工程と、還元雰囲気中にて行う第二焼成工程とからなる、二段階で焼成することが好ましい。

ここで、本発明において、弱還元雰囲気とは、混合原料から所望の蛍光物質を形成する反応過程において必要な酸素量は少なくとも含むように設定された弱い還元雰囲気のことをいい、この弱還元雰囲気中において所望とする蛍光物質の構造形成が完了するまで第一焼成工程を行うことにより、蛍光物質の黒変を防止しかつ光の吸収効率の劣化を防止できる。また、第二焼成工程における還元雰囲気

中は、弱還元雰囲気より強い還元雰囲気をいう。

このように二段階で焼成すると、励起波長の吸収効率の高い蛍光物質が得られる。これにより、例えば、発光ダイオードに適用した場合に、所望とする色調を得るために必要な蛍光物質量を減らすことができ、光取り出し効率の高い発光ダイオードが得られる。

変形例 1.

(透光性樹脂)

実施の形態 1 では、好ましい例として、特定のエポキシ樹脂を用いたが、本発明では、他の樹脂又はガラスと実施の形態 1 で説明した蛍光物質を混合して用いて発光ダイオードを構成することもできる。

その際、透光性樹脂として適した具体的材料としては、他の種類のエポキシ樹脂（含窒素エポキシ樹脂など）、アクリル樹脂、シリコーンなどの耐候性に優れた透明樹脂やガラスなどが挙げられる。これらの樹脂等到大粒径蛍光物質及び小粒径蛍光物質からなる蛍光物質が含有させても高出力の発光ダイオードを構成できる。また、前記蛍光物質と共に顔料を透光性樹脂に含有させても良い。

また、透光性樹脂の耐候性を高めるために透光性樹脂に紫外線吸収剤を添加してもよいし、さらに、透光性樹脂に酸化防止剤や有機カルボン酸亜鉛、酸無水物、亜鉛キレート化合物などを添加してもよい。。

変形例 2.

(拡散剤)

更に、本発明において、透光性樹脂中に蛍光物質に加えて拡散剤を含有させても良い。具体的な拡散剤としては、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化珪素、炭酸カルシウム等が好適に用いられる。また、メラミン樹脂、CTUGアナミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂などの有機拡散剤を用いることもできる。

このようにすると良好な指向特性を有する発光ダイオードを構成できる。

ここで本明細書において拡散剤とは、中心粒径が 1 nm 以上 5 μ m 未満のもの

をいう。1 μm 以上5 μm 未満の拡散剤は、LEDチップ及び蛍光物質からの光を良好に乱反射させ、大きな粒径の蛍光物質を用いることにより生じやすい色ムラを抑制することができ好ましい。また、拡散剤の使用により発光スペクトルの半値幅を狭めることができ、色純度の高い発光ダイオードが得られる。

- 5 一方、1 nm以上1 μm 未満の拡散剤は、LEDチップからの光に対する干渉効果が低い反面、光度を低下させることなく樹脂粘度を高めることができる。これを利用すると、ポッティング等によりパッケージの凹部内に樹脂を充填する場合、シリンジ内において樹脂中の蛍光物質をほぼ均一に分散させその状態を維持することが可能となり、比較的取り扱いが困難である粒径の大きい蛍光物質を用いた場合でも歩留まり良く生産することが可能となる。このように本発明における拡散剤は粒径範囲により作用が異なり、使用方法に合わせて選択若しくは組み合わせる用いることができる。
- 10

変形例3.

15 (フィラー)

- 更に、本発明において、透光性樹脂中に蛍光物質に加えてフィラーを含有させても良い。具体的な材料は拡散剤と同様であるが、拡散剤と中心粒径が異なり、本明細書においてフィラーとは中心粒径が5 μm 以上100 μm 以下のものをいう。このような粒径のフィラーを透光性樹脂中に含有させると、光散乱作用により発光ダイオードの色度バラツキが改善される他、透光性樹脂の耐熱衝撃性を高めることができる。これにより高温下での使用においても、LEDチップとパッケージ等の電極とを電氣的に接続しているワイヤーの断線や前記LEDチップの底面とパッケージの凹部底面と剥離等を防止することができる。これにより、信頼性の高い発光ダイオードを提供できる。更には樹脂の流動性を長時間一定に調整することが可能となり所望とする所に所定量の透光性樹脂を塗布でき歩留まり良く量産することが可能となる。
- 20
- 25

また、フィラーは蛍光物質と類似の粒径及び／又は形状を有することが好ましい。ここで本明細書では、類似の粒径とは、各粒子のそれぞれの中心粒径の差が20%未満の場合をいい、類似の形状とは、各粒径の真円との近似程度を表す円

形度（円形度＝粒子の投影面積に等しい真円の周囲長さ／粒子の投影の周囲長さ）の値の差が20%未満の場合をいう。このようなフィラーを用いることにより、蛍光物質とフィラーが互いに作用し合い、樹脂中にて蛍光物質を良好に分散させることができ色ムラが抑制される。更に、蛍光物質及びフィラーは、共に中心粒径が15 μm ～50 μm 、より好ましくは20 μm ～50 μm であると好ましく、このように粒径を調整することにより、各粒子間に好ましい間隔を設けて配置させることができる。これにより光の取り出し経路が確保され、フィラー混入による光度低下を抑制しつつ指向特性を改善させることができる。また、このような粒径範囲の蛍光物質及びフィラーを透光性樹脂に含有させ孔版印刷法にて透光性樹脂を形成すると、透光性樹脂を硬化した後のダイシング工程においてダイシングブレードの目詰まりが回復されるドレッサー効果をもたらすことができ量産性が向上される。

ダイシング工程において、良好なドレッサー効果を得るためには、フィラーとして大きい粒径のものが含まれていることが好ましく、中心粒径が15 μm ～50 μm 、好ましくは20 μm ～50 μm のフィラーを透光性樹脂中に含有させると効果的にダイシングブレードの目詰まりを回復させることができ優れたドレッサー効果が得られる。

変形例4.

(発光面)

本発明において、発光ダイオードの発光面にあたる透光性樹脂の表面は、曲面であってもよい。特に、実施の形態2で示した、基板上に樹脂をモールドするタイプの発光ダイオードでは、パッケージの側壁によって上方に光を反射させることができないため、透光性樹脂の表面を曲面として所望の指向特性を実現するようにすることが好ましい。

このような曲面である発光面は、必要とする物質が分散された透光性樹脂を、個々の発光ダイオードに対応してそれぞれ開口部が形成されたマスク39（図7A）を用いて孔版印刷法により形成することにより実現できる。図7A、図7Bにその様子を模式的に示す。このように形成された透光性樹脂の表面は、通常、

樹脂が熱硬化された後、曲面となるが、マスク 39 の材質及び構造、樹脂の充填量に対応させて所定の形状にすることが可能である。またこの方法により、発光ダイオードを量産性良く製造させることができる。また、粒径差のある大粒径蛍光物質と小粒径蛍光物質とを含有させた本発明の発光ダイオードを長時間かけて

5 量産した場合でも、その工程の最初に作製された発光ダイオードと後で作製された発光ダイオードとの間での発光バラツキを極めて小さくすることができ歩留まりを向上させることができる。

更に、マスク 39 の材料としてシリコンを用いることで、コストを低減させることができる上、シリコンと透光性樹脂との熱膨張差等により、所望の曲面

10 を有する発光面を形成することができる。

変形例 5.

本実施の形態 1 等においては、LEDチップとパッケージとはワイヤーにより接続したが、本発明はこれに限られるものではなく、LEDチップをパッケージ

15 の収納部 1a に導電性部材を用いてフリップチップボンディングするようにし、LEDチップの基板側から出力される光を取り出すようにしてもよい。

すなわち、パッケージは、図 1 に示すように、絶縁分離部 4 が収納部 1a（貫通孔）内に位置しその両側に金属薄板 2a, 2b が露出されているので、絶縁分離部 4 に跨ってLEDチップを載置し、LEDチップの正負の電極をそれぞれ直接、金属薄板 2a, 2b に接続すればよい。

20

変形例 6.

また、上述の実施の形態及び変形例の発光ダイオードでは、SMD型発光ダイオードとしたが、本発明はこれに限られるものではない。

例えば、実施の形態 1 で説明した蛍光物質及び／又はエポキシ樹脂は表示ディスプレイ、8セグメント型や砲弾型など種々の形態の発光ダイオードに利用できる。

25

すなわち、実施の形態 1 で説明した蛍光物質を利用すれば、高出力の発光ダイオードが得られ、実施の形態 1 で説明したエポキシ樹脂を利用すれば信頼性の高

い発光ダイオードを提供できる。

本実施の形態 1 において説明した透光性樹脂は、発光ダイオード等の発光素子だけでなく、フォトダイオード等の受光素子にも適用することができる。

5 実施例

以下、本発明の実施例について説明する。なお、本発明は以下に示す実施例のみに限定されるものではない。

実施例 1.

本発明の発光ダイオードとして、図 8 の断面図に示す SMD 型の発光ダイオード
10 ドを作製する。LED チップ 5 として、InGa_N からなる発光層を有し主発光
ピークが 470 nm の LED チップを用いる。本実施例 1 の発光ダイオードにお
いて、パッケージはベース部分と側壁部分が一体で成形された樹脂成形体 24 か
らなり、電極リード 22a, 22b が樹脂 24 のベース部分にインサート成形さ
れている。LED チップは、MOCVD 法を利用して形成する。具体的には、反
15 応室内に洗浄したサファイヤ基板をセットし、反応ガスとして、TMG（トリメ
チル）ガス、TMI（トリメチルインジウム）ガス、TMA（トリメチルアルミ
ニウム）ガス、アンモニアガス及びキャリアガスとして水素ガス、さらには不純
物ガスとしてシランガス及びシクロペンタジエナマグネシウムを使用して成膜する。

LED チップの層構成として、
20 サファイヤ基板上に、
低温バッファ層である AlGa_N 層、
結晶性を向上させるためのノンドープ Ga_N 層（厚さ約 1500 Å）、
電極が形成される n 型コンタクト層である Si ドープの Ga_N 層（厚さ約 21
650 Å）、
25 結晶性を向上させるためのノンドープの Ga_N 層（厚さ約 3000 Å）、
ノンドープの Ga_N（厚さ約 50 Å）と Si をドープした Ga_N（厚さ約 30
0 Å）の超格子からなる多層膜（n 型クラッド層）、
発光層の結晶性を向上させるためのノンドープの Ga_N（厚さ約 40 Å）とノ
ンドープの InGa_N（厚さ約 20 Å）の超格子からなる多層膜、

ノンドープのGaN（厚さ約250Å）とInGaN（厚さ約30Å）からなる多重量子井戸構造の発光層、

MgがドープされたInGaN（厚さ約25Å）とMgがドープされたGaAlN（厚さ約40Å）の超格子からなる多層膜及び

5 p型コンタクト層であるMgがドープされたGaN層（厚さ約1200Å）を順に成膜する。

このようにして複数の窒化物半導体層が成膜された半導体ウエハを部分的にエッチングしてn型コンタクト層の一部を露出させる。そして、露出したp型及びn型コンタクト層上にそれぞれ、スパッタリング法を利用してn型及びp型の電極を形成した後に、個々のLEDチップに分割して青色が発光可能なLEDチップを作製する。

10 以上のようにして作製されたLEDチップを、リード電極22a, 22bが樹脂24に一体成形されてなる成形体パッケージ凹部にダイボンド樹脂6によりダイボンドしLEDチップの各電極と各リード電極22a, 22bとをそれぞれ35μmの金線ワイヤー7を用いてワイヤーボンディングし電氣的に接続する。

15 本実施例1では、蛍光物質として、YがGdで約2割置換された、中心粒径が21.429μmである $(Y_{0.8}Gd_{0.2})_{2.965}Al_5O_{12}:Ce_{0.035}$ を作製して使用する。前記蛍光物質は大粒径蛍光物質と小粒径蛍光物質とからなり、図2A、図2Bに示される体積基準粒度分布を有する。体積基準分布曲線において、傾きがゼロであるフラット領域は、積算値4.6vol%、且つ粒径範囲1.371μm~8.379μmである。つまり、全蛍光物質中の4.6vol%は1.371μmより小さい粒径を有する小粒径蛍光物質からなり、残り95.6vol%は8.379μmより大きい粒径を有する大粒径蛍光物質からなる。このような分布を有するよう、沈降法により分級された蛍光物質の中心粒径は21.4μmであり、前記中心粒径における頻度値は29.12%である。また、小粒径蛍光物質の頻度ピーク粒径値は0.613μmであり、大粒径蛍光物質の頻度ピーク粒径値は22.908μmである。また、本実施例1において、大粒径蛍光物質の粒度分布における標準偏差は0.295である。

25 CIEの色度表でx、y=(0.33、0.33)となる光が得られるように、

調整された蛍光物質と透光性樹脂であるエポキシ樹脂とを重量比が16:100となるように混合する。こうして得られた蛍光物質含有エポキシ樹脂を、LEDチップが金線で一对のリード電極に接続されたパッケージの凹部内にポッティングにより充填し硬化させて発光ダイオードを形成させる。

- 5 このようにして形成することにより、高輝度及び高出力でもって白色が発光可能な発光ダイオードが得られる。

比較例1.

- 比較のために、体積基準分布曲線が図9A、図9Bのような、粒度分布範囲の広い蛍光物質であり、中心粒径が $6.315\mu\text{m}$ である $(Y_{0.8}Gd_{0.2})_{2.9}$
 10 $65Al_5O_{12}:Ce_{0.035}$ 蛍光体を用いる以外は実施例1と同様にして、同様の色度点となる発光ダイオードを作製する。この比較例の発光ダイオードの光度及び出力を測定すると、実施例1の発光ダイオードに比べ、光度は約35%低下し、出力は約25%低下する。これによって、本発明の発光ダイオードが白色系など色純度の低い長波長側においても高輝度に発光することが可能であることが分かる。

15 尚、本比較例に使用した蛍光物質の粒度分布における標準偏差は0.365である。

実施例2.

- 実施例2として、蛍光物質の組成比を $(Y_{0.995}Gd_{0.005})_{2.750}Al_5O_{12}$
 20 $:Ce_{0.250}$ とし、積算値が0.077vol%で且つ $1.371\mu\text{m}\sim 8.379\mu\text{m}$ の粒径範囲に渡ってフラット領域を有し、前記蛍光物質の中心粒径は $25.626\mu\text{m}$ 、前記中心粒径における頻度値は24.812%、小粒径蛍光物質の頻度ピーク粒径値は $0.613\mu\text{m}$ 、大粒径蛍光物質の頻度ピーク粒径値は $28.012\mu\text{m}$ となるように分級された蛍光物質を用いる以外は実施例1と同様にして、同様の色度点となる発光ダイオードを作製する。実施例2の発光ダイオードの光度及び出力を測定すると、実施例1の発光ダイオードに比べ、光度は約18%向上、出力は約10%向上する。実施例2の発光ダイオードにより、実施例1よりも高輝度な発光ダイオードが提供できる。

本実施例2において、大粒径蛍光物質の粒度分布における標準偏差は0.25

9である。

実施例3.

エポキシ樹脂と、拡散剤として中心粒径が $2.5\mu\text{m}$ である SiO_2 とを重量比が $100:50$ となるように混合した後に、その拡散剤含有のエポキシ樹脂中に実施例1の蛍光物質と同様の蛍光物質を混合させ、それ以外は実施例1と同様に、実施例1と同様の色度点となる発光ダイオードを作製する。この実施例3の発光ダイオードは、実施例1と同様の輝度及び出力が得られ、また実施例1と比べ色ムラが抑制され良好な色調が得られる。

実施例4.

図6に示すように、基板上に電氣的に接続されたLEDチップ上に、金型を用いて蛍光物質含有の透光性樹脂を配置させる以外は実施例1と同様に、同様の色度点となる発光ダイオードを作製する。平滑な発光面を有する発光ダイオードが得られ、実施例1と同様の特性が得られる。

実施例5.

図7A、図7Bに示すように、LEDチップ5が電氣的に接続された基板32上に、シリコンからなるマスク39を用いた孔版印刷法により蛍光物質含有の透光性樹脂を形成し硬化させる以外は実施例1と同様に、同様の色度点となる発光ダイオードを作製する。この発光面が曲面を有する発光ダイオードが得られ、実施例1より均一な発光が得られる。

尚、基板32には各LEDチップに対応してそれぞれ正電極32a、32bが設けられている。

実施例6.

エポキシ樹脂と、拡散剤として中心粒径が $2.5\mu\text{m}$ である SiO_2 とを重量比 $100:50$ となるように混合した後に、実施例2と同様の蛍光物質を混合させ、更にフィラーとして中心粒径が $6\mu\text{m}$ である SiO_2 を前記エポキシ樹脂量に対し $70\text{wt}\%$ 含有させたものを透光性樹脂として用いる。この透光性樹脂をLEDチップが金線で一对のリード電極に接続された壁面を有する筐体の凹部内に実施例5と同様に孔版印刷法によりを充填し、 $85^\circ\text{C}\times 3$ 時間、更に $140^\circ\text{C}\times 4$ 時間硬化させて、実施例1と同様の色度点となる発光ダイオードを

作製する。この実施例6の発光ダイオードは、更に寿命が向上され、均一な発光を有する発光ダイオードが得られる。

実施例7.

5 実施例2と同様の蛍光物質を用い、フィラーとして前記蛍光物質と同様の粒径を有する中心粒径が約 $25\mu\text{m}$ の SiO_2 を用いる以外は実施例3と同様にして発光ダイオードを形成する。これにより実施例3より光度が10%向上される。

実施例8.

10 実施例2と同様の蛍光物質を用い、フィラーとして前記蛍光物質と円形度の差が10%で且つ中心粒径が約 $25\mu\text{m}$ の SiO_2 を用いる以外は実施例6と同様にして発光ダイオードを形成する。これにより実施例6より光度が10%向上される。

実施例9.

図10A及びその部分拡大図である図10Bに示すように、LEDチップ5 (実施例1と同様のもの) を光沢メッキを施した銅製のマウント・リード42a
15 のカップ部にエポキシ樹脂42でダイボンドした後、LEDチップ5の各電極とマウント・リード42a及びセカンド・リード42bとをそれぞれ直径が $30\mu\text{m}$ のワイヤー7を用いてワイヤーボンディングする。次に、CIEの色度表で x 、 $y = (0.33, 0.33)$ となる光が得られるように実施例2と同様の蛍光物質と透光性樹脂であるエポキシ樹脂とが重量比が5:100となるように混合されたものを前記マウント・リードのカップ内に注入した後、 150°C の温度で1
20 時間硬化させ蛍光物質含有のコーティング部48を形成する。更に発光観測面から観て円状となるように、透光性エポキシ樹脂にて砲弾型レンズ49を形成する。このようにして得られたランプ型発光ダイオードは実施例1と同様の効果を有する。

25 実施例10.

実施例2と同様の蛍光物質と、透光性樹脂であるエポキシ樹脂と、フィラーとして前記蛍光物質と円形度の差が10%で且つ中心粒径が約 $25\mu\text{m}$ の SiO_2 との重量比が100:10:35となるように混合されたものをマウント・リードのカップ内に注入する以外は実施例9と同様にしてランプ型発光ダイオードを

形成すると、実施例 9 より更に高輝度で且つ均一な発光が得られる。

実施例 11.

リード電極がインサート成形された樹脂パッケージの凹部内に実施例 1 と同様の LED チップを配置し、透光性樹脂であるシリコン樹脂と、実施例 1 と同様の
5 蛍光物質と、中心粒径が約 $1.3 \mu\text{m}$ の $\text{Y}_{2.965}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.035}$ からなる蛍光物質と、中心粒径が約 $0.5 \mu\text{m}$ の SiO_2 とを重量比が、 $100:0.69:0.5:10$ となるように混合した混合溶液を前記凹部内に充填させ発光ダイオードを作製すると、実施例 1 と同様の効果を有し、更に演色性に
優れ輝度の高い発光ダイオードが得られる。

実施例 12.

透光性樹脂であるシリコン樹脂と、中心粒径が約 $3.0 \mu\text{m}$ の $(\text{Y}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})_{2.965}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.035}$ と、実施例 2 と同様の蛍光物質と、
10 中心粒径が約 $0.5 \mu\text{m}$ の SiO_2 とを重量比が、 $100:0.69:0.5:10$ となるように混合した混合溶液を前記凹部内に充填させる以外は実施例 11
と同様にして発光ダイオードを形成すると、実施例 2 と同様の効果を有し、更に
15 演色性に優れ輝度の高い発光ダイオードが得られる。

実施例 13.

本実施例 13 は、実施の形態 1 の製造方法に係る実施例である。

本実施例 13 では、図 1 に示すような表面実装型の発光ダイオードを製造する。

20 本実施例 13 において、LED チップ 5 は、発光層として単色性発光ピークが可視光である 475 nm の $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 半導体を発光層として有する窒化物半導体 LED チップを用いる。より具体的には LED チップ 5 は、洗浄したサ
ファイヤ基板上に TMG (トリメチルガリウム) ガス、TMI (トリメチルインジウム) ガス、窒素ガス及びドーパントガスをキャリアガスと共に流し、MOC
25 VD 法で窒化物半導体を成膜することにより作製する。この際、ドーパントガスとして SiH_4 と Cp_2Mg を切り替えることによって n 型窒化物半導体や p 型
窒化物半導体となる層を形成する。

LED チップ 5 の素子構造としては、サファイヤ基板上に、
低温で成長した GaN からなるバッファ層、

アンドープの窒化物半導体である n 型 GaN 層、

n 型電極が形成される Si ドープの GaN 層 (n 型コンタクト層)、

アンドープの窒化物半導体である n 型 GaN 層、

5 バリア層となる GaN 層、井戸層を構成する InGaIn 層、バリア層となる GaN 層を 1 セットとし GaN 層に挟まれた InGaIn 層を 5 層積層させた多重量子井戸構造の発光層、

Mg がドープされた AlGaIn 層 (p 型クラッド層)、

Mg がドープされた GaN 層 (p 型コンタクト層) を順次積層させる。

なお、p 型半導体は、成膜後 400℃ 以上でアニールする。

10 積層後、エッチングによりサファイヤ基板上の窒化物半導体側の同一面側に、p 型 n 型の各コンタクト層表面を露出させる。各コンタクト層上に、スパッタリング法を用いて正負電極をそれぞれ形成する。なお、p 型窒化物半導体上の全面には金属薄膜を透光性電極として形成させた後に、透光性電極の一部に台座電極を形成する。出来上がった半導体ウェハースクライブラインを引いた後、外力により分割する。これにより発光素子である LED チップを作製する。

15 以上のようにして作製した LED チップを、実施の形態 1 で説明したパッケージアセンブリの各貫通孔内にエポキシ樹脂によりダイボンディングし、LED チップの各電極と、金属薄膜 2a、2b とをそれぞれ金線でワイヤボンディングし電氣的導通を取る。

20 また、蛍光物質は以下のようにして作製する。

まず、Y、Gd、Ce の希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を蔦酸で共沈させる。これを焼成して得られる共沈酸化物と酸化アルミニウムとを混合して混合原料を得る。これにフラックスとしてフッ化バリウムを混合して坩堝に詰め、空气中 1400℃ の温度で 3 時間焼成して焼成品を得る。その焼成品を水中でボールミルにより粉碎して、洗浄、分離、乾燥後、最後に篩を通して中心粒径が 22 μm である $(Y_{0.995}Gd_{0.005})_{2.750}Al_5O_{12} : Ce_{0.250}$ 蛍光物質を形成する。

25 中心粒径が 0.3 μm である SiO_2 を 20 wt % 含有したエポキシ樹脂に対して、前記蛍光物質を 17 wt %、中心粒径が 10 μm である SiO_2 を 70 wt %

t %さらに混合分散させた脂環式エポキシ樹脂組成物（粘度8000mPa・s）を、封止部材の材料として利用する。

本実施例13では、ステンレスからなり膜厚が100μmのマスク112を用いる。マスク設計は実施の形態1で説明した図3と同様である。このようなマスク112に、LEDチップが配置されたパッケージアセンブリを貫通孔の開口側がマスク112側に向けて基板昇降ステージ載置して吸引し、マスク112に接触させる。

マスク112の端に前記透光性樹脂を印刷に必要な所定量塗布し、330Paまで減圧する。減圧完了後、マスク112の垂直ラインに対して動作方向に30度傾いたヘラ14に0.10Mpaの印圧エア圧をかけて1往復目の往スキージを行う。次に、チャンバー内を20000Paまで加圧する。加圧完了後、マスク112の垂直ラインに対して往スキージと逆方向である動作方向に35度傾いたヘラ15に0.12Mpaの印圧エア圧をかけて1往復目の復スキージを行う。この往復スキージを2往復行う。

次に、基板昇降ステージを降下させ、パッケージアセンブリをマスク112から引き離す。その後、透光性樹脂を85℃3時間で一時硬化させ、次に140℃4時間で二次硬化させる。このようにして前記貫通孔上とその両端の絶縁基板上面にわたって表面が平滑な透光性樹脂を形成することができる。

次に、フィルム膜厚が150μmでその粘着層が20μmである紫外線硬化型ダイシング粘着シートに、パッケージアセンブリの透光性樹脂側を粘着層に対向させて接着する。パッケージアセンブリの底面側からダイシングブレードを用い、個々の発光ダイオードに分割するために前記パッケージアセンブリ及びダイシング粘着シートの100μmの深さまで切り目を入れる。最後に紫外線をフィルム側から照射して粘着層を硬化させ各発光ダイオードに分割する。このようにして得られた表面実装型（SMD型）の発光ダイオードを500個作製しバラツキを測定したところ、異なる発光ダイオード間の色度のバラツキが少なく、また各発光ダイオードにおいて外観上の発光ムラもないことが確認された。

比較例.

パッケージアセンブリの1つの貫通孔に対して1つの開口部が対応するよう

に形成したマスクを用いる以外は実施例 13 と同様にして発光ダイオードを作製した。得られた発光ダイオードの上面は充填させた透光性樹脂が両端の基板上面に漏れている。この発光ダイオードは、ダイシング用粘着シートに粘着させてダイシングする際に、各発光ダイオードがバラバラになってしまう。

- 5 また得られた発光ダイオード 500 個を観測すると、実施例 1 と比較しての上面側にはバリが生じている。また得られた発光ダイオード 500 個を実装して色温度の製造バラツキを調べた。その結果、比較例の発光ダイオードの色度図上の面積と比較して実施例 13 の発光ダイオードは、色温度の製造バラツキが約 2 割ほど小さくなっていた。

10 実施例 14.

- 実施例 14 として、無添加の架橋オリゴマー含有一液硬化性エポキシ樹脂に、前記蛍光物質を 15 wt %、中心粒径が $10 \mu\text{m}$ である SiO_2 を 40 wt % 混合分散された脂環式エポキシ樹脂組成物（粘度 $15000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ）を、封止部材の材料として利用する以外は実施例 13 と同様にして表面実装型の発光ダイ
15 オードを作製する。本実施例 14 の発光ダイオードは、実施例 13 に比較して光度及び出力が共に向上し、更には信頼性を大幅に改善させることができる。

 実施例 15.

- 実施例 15 では、蛍光物質として、Y が Gd で約 2 割置換された、中心粒径が $21.429 \mu\text{m}$ である $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_{2.965}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.035}$ を実施例 13 と同様の方法で作製する。その蛍光物質は大粒径蛍光物質と小粒径
20 蛍光物質とからなり、体積基準分布曲線において、傾きがゼロであるフラット領域は、積算値 4.6 vol%、且つ粒径範囲 $1.371 \mu\text{m} \sim 8.379 \mu\text{m}$ である。つまり、全蛍光物質中の 4.6 vol% は $1.371 \mu\text{m}$ より小さい粒径を有する小粒径蛍光物質からなり、残り 95.6 vol% は $8.379 \mu\text{m}$ より大きい
25 粒径を有する大粒径蛍光物質からなる。このような分布を有するように沈降法により分級された蛍光物質の中心粒径は $21.4 \mu\text{m}$ であり、前記中心粒径における頻度値は 29.12 % である。また、小粒径蛍光物質の頻度ピーク粒径値は $0.613 \mu\text{m}$ であり、大粒径蛍光物質の頻度ピーク粒径値は $22.908 \mu\text{m}$ である。このような粒度分布を有する蛍光物質を用いると、光度および発光出力

を向上させることができる。

本実施例 1 5 では前記蛍光物質を 1 5 w t %樹脂組成物に含有させる以外は実施例 1 4 と同様にして表面実装型の発光ダイオードを作製する。実施例 1 5 の発光ダイオードは、実施例 1 4 と同様の効果が得られるとともに、実施例 1 4 より高輝度な発光ダイオードが得られる。

実施例 1 6 .

実施例 1 6 として、本発明に係るエポキシ樹脂である 4 種類の樹脂 C, D, E, F と、比較例の樹脂 A, B を作製してそれぞれの特性を評価した。

1. エポキシ樹脂組成物の作製

エポキシ樹脂組成物 A 乃至 F を以下の条件で作製した。酸無水物を添加した場合は、カルボキシル基のエステル転化率も評価した。エステル転化率は、酸無水物のもつカルボキシル基のうちエステル結合に変化した割合をモル%で表したものであり、KOH 水溶液による中和反応によって評価した。具体的には、エポキシ樹脂 1. 0 0 g をエタノール 5 0 m L に溶解させ、0. 1 N KOH 水溶液を添加して、BTB 指示薬が黄色から青色 (p H 7. 6) に変色する点を中和点として、中和に要した KOH 水溶液量からエステル転化してないカルボキシル基量を求めた。

(樹脂 A : 比較例)

3 0 0 m L の四つ口フラスコに、脂環式エポキシ樹脂としてシクロヘキセンエポキシ化物誘導体である 3, 4-エポキシシクロヘキサノカルボン酸 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルを 2 5 6 g (1. 9 5 e. e q) と、カチオン硬化剤として芳香族スルホニウム塩 (アニオン種は 6 弗化アンチモン) であるベンジルスルホニウム塩系触媒である 6 フッ化アンチモン酸ベンジルメチル P-ヒドロキシフェニルスルホニウム 0. 6 g とを加え、0. 5 時間攪拌した後、8 5 °C で 3 時間加熱し、さらに 1 4 0 °C で 4 時間加熱して硬化させた。

(樹脂 B : 比較例)

樹脂 A の成分に、さらに、反応性希釈剤としてプロピレングリコールモノグリシジルエーテルを 7. 6 8 g (エポキシ樹脂に対して 3 w t %) 加え、0. 5 時間攪拌した後、8 5 °C で 3 時間加熱し、さらに 1 4 0 °C で 4 時間加熱して硬化さ

せた。

(樹脂C：本発明)

300 mLの四つ口フラスコに、脂環式エポキシ樹脂として3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸3'-4'-エポキシシクロヘキシルメチルを256 g (1.95 e. eq) と、酸無水物として4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸／ヘキサヒドロ無水フタル酸=70／30の混合物を104.29 g ($6.09 \times 10^{-1} \text{mol}$) と、助触媒としてエチレングリコールを2.56 g ($4.12 \times 10^{-2} \text{mol}$) と、カチオン硬化剤としてベンジルスルホニウム塩系触媒である6フッ化アンチモン酸ベンジルメチルP-ヒドロキシフェニルスルホニウム0.6 g とを加え、0.5時間攪拌した後、カルボキシル基のエステル転化率を測定すると0%であった。測定後、85℃で3時間加熱し、さらに140℃で4時間加熱して硬化させた。

(樹脂D：本発明)

300 mLの四つ口フラスコに、脂環式エポキシ樹脂として3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸3'-4'-エポキシシクロヘキシルメチルを256 g (1.95 e. eq) と、酸無水物として4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸／ヘキサヒドロ無水フタル酸=70／30の混合物を9.57 g ($5.69 \times 10^{-2} \text{mol}$) と、助触媒としてエチレングリコールを1.77 g ($2.85 \times 10^{-2} \text{mol}$) とを加え、マントルヒータにて徐々に昇温し、90～100℃で16時間加熱した。室温まで徐冷した後、カチオン硬化剤としてベンジルスルホニウム塩系触媒である6フッ化アンチモン酸ベンジルメチルP-ヒドロキシフェニルスルホニウム0.6 g を加え、0.5時間攪拌した後、カルボキシル基のエステル転化率を測定すると90.6%であった。測定後、85℃で3時間加熱し、さらに140℃で4時間加熱して硬化させた。

(樹脂E：本発明)

脂環式エポキシ樹脂である3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸3'-4'-エポキシシクロヘキシルメチルを256 g (1.95 e. eq)、酸無水物である4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸／ヘキサヒドロ無水フタル酸=70／30の混合物を15.95 g ($9.48 \times 10^{-2} \text{mol}$)、助触媒であ

るエチレングリコールを2.95 g ($4.75 \times 10^{-2} \text{mol}$)、カチオン硬化剤であるベンジルスルホニウム塩系触媒である6フッ化アンチモン酸ベンジルメチルP-ヒドロキシフェニルスルホニウム0.6 gとする他は、樹脂Dと同様にしてエポキシ樹脂組成物を作製した。カルボキシル基のエステル転化率は94.2%であった。

(樹脂F：本発明)

脂環式エポキシ樹脂である3,4-エポキシシクロヘキサancarボン酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチルを256 g (1.95 eq)、酸無水物である4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸/ヘキサヒドロ無水フタル酸=70/30の混合物を25.52 g ($1.52 \times 10^{-1} \text{mol}$)、助触媒であるエチレングリコールを4.72 g ($7.60 \times 10^{-2} \text{mol}$)、カチオン硬化剤であるベンジルスルホニウム塩系触媒である6フッ化アンチモン酸ベンジルメチルP-ヒドロキシフェニルスルホニウム0.6 gとする他は、樹脂Dと同様にしてエポキシ樹脂組成物を作製した。カルボキシル基のエステル転化率は92.4%であった。

2. 可撓性評価

エポキシ樹脂組成物A乃至Fを用いて図1に示す構造の発光ダイオードを作製し、液相衝撃試験を行うことにより樹脂の可撓性を評価した。

尚、この評価に用いた発光ダイオードは、エポキシ樹脂組成物に蛍光物質は混合していない。

液相衝撃試験は、 -40°C の液相への1分間ディップ、及び 100°C の液相への1分間ディップを1サイクルとし、500～2500サイクル行った後に、LEDチップへのクラック発生又はワイヤオープンによる動作不良の発生率を調べた(試験個数は100個)。

評価結果を表1に示す。脂環式エポキシ樹脂をカチオン硬化剤のみで硬化した樹脂Aでは、試験初期よりクラックによる動作不良が発生し、1000サイクル後には動作不良率が100%となった。反応性希釈剤を加えて可撓性を改善した樹脂Bでは、2500サイクル後に7%の動作不良が発生した。一方、本件発明に係る樹脂C、D、E、Fは、いずれも2500サイクル後の動作不良が4%以

下であり、特に、エステル転化の進んだ樹脂D、E、Fでは動作不良が0%であった。本件発明に係るエポキシ樹脂組成物は、従来の反応性希釈剤により可撓性を改善したエポキシ樹脂よりも、可撓性に優れることが確認できた。

5 [表 1]

	動作不良発生率					動作不良 原因
	500 cycle	1000 cycle	1500 cycle	2000 cycle	2500 cycle	
樹脂A：比較例	39%	100%	100%	100%	100%	クラック
樹脂B：比較例	0%	0%	1%	4%	7%	クラック
樹脂C：実施例	1%	1%	3%	3%	4%	クラック
樹脂D：実施例	0%	0%	0%	0%	0%	—
樹脂E：実施例	0%	0%	0%	0%	0%	—
樹脂F：実施例	0%	0%	0%	0%	0%	—

3. 耐光性（黄変）評価

エポキシ樹脂組成物B、Fを用いて耐光性試験を行った。30×30×3mmのテストピースを作製し、120℃の温度条件下でキセノンランプを100時間照射して、ランプ照射前後の全光線透過率の変化を調べた。透過率測定は、分光測色計（村上色彩研究所製）を用いて行った。測定結果を図11A及び図11Bに示す。図11Aは、照射前の全光線透過率、図11Bは、照射後の全光線透過率を示す。従来のエポキシ樹脂組成物である、反応性希釈剤を添加した樹脂樹脂Bは、初期から短波長域の透過率が下がって黄色となっており、耐光性試験によって短波長域の透過率がさらに低下して黄変が顕著に進行した。

一方、本件発明のエポキシ樹脂組成物である樹脂Fは、初期も耐光性試験後も、全く着色は見られなかった。

4. 耐熱性評価

エポキシ樹脂組成物A、B、Fを用いて耐光性試験を行った。30×30×3mmのテストピースを作製し、120℃のオーブン中で500時間加熱し、加熱前後の全光線透過率の変化を調べた。透過率測定は、分光測色計（村上色彩研究所製）を用いて行った。測定結果を図12A及び図12Bに示す。図12Aは、照射前の全光線透過率、図12Bは、照射後の全光線透過率を示す。

従来のエポキシ樹脂組成物である、カチオン硬化剤を添加した樹脂Aは、初期は本件発明のエポキシ樹脂組成物である樹脂Fと同等の透過率を有していたが、耐熱性試験によって短波長域の透過率が低下して黄変が進行した。

5 また、反応性希釈剤を添加した樹脂Bは、初期から短波長域の透過率が下がって黄色となっており、耐熱性試験によって短波長域の透過率がさらに低下して黄変が顕著に進行した。

一方、本件発明のエポキシ樹脂組成物である樹脂Fは、初期に着色はなく、耐熱性試験により黄変が進行するものの樹脂Bよりも良好な耐熱性を示した。

5. LED通電ライフ評価

10 エポキシ樹脂組成物B及びFを用いて図1に示す構造の発光ダイオードを作製し、室温（25℃）と高温高湿（85℃、85%）における通電ライフ試験（電流値10mA）を行った。図13及び図14は、各々、室温及び高温高湿の通電ライフ中におけるLEDの相対出力値 $P_0\%$ （初期を100%とした出力の相対値）の変化を調べたグラフである。図13及び図14に示すように、本件発明の
15 エポキシ樹脂組成物Fは、従来のエポキシ樹脂組成物Bに比べて、ライフ中のLED出力の低下が少なかった。

6. ポットライフ評価

エポキシ樹脂組成物B及びFを用いて、50℃下における粘度の経時変化を調べた。評価結果を図15に示す。従来のエポキシ樹脂組成物Bのポットライフが
20 約25時間であるのに対し、本件発明のエポキシ樹脂組成物Fのポットライフは約40時間であった。

実施例17.

実施例17として、図1に示す表面実装型の発光ダイオードを作製した。この実施例17の発光ダイオードでは、透光性樹脂に蛍光物質を混合した。LEDチップ5は、発光層として単色性発光ピークが可視光である475nmの $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 半導体を有する窒化物半導体素子を用いる。すなわち、本実施例17
25 において、LEDチップは、実施例13と同様のものを用いた。

また、パッケージも実施例13と同様のものを用いた。

また、蛍光物質も実施例13と同様のものを用いた。

そして、上記樹脂Fに対して、前記蛍光物質を15wt%、中心粒径が10 μ mであるSiO₂を40wt%混合分散された脂環式エポキシ樹脂組成物（粘度15000mPa・s）を、透光性樹脂として作製した。

以下、実施例13と同様にして、発光ダイオードを500個作製した。

- 5 このようにして得られた発光ダイオード500個のバラツキを測定したところ、発光ダイオード間における色度のバラツキが小さく、また各発光ダイオードにおいて外観上の発光ムラもないことが確認された。また、樹脂Aを使用する場合と比較して大幅に信頼性を向上させることができる。

比較例

- 10 樹脂Aを使用し、かつ絶縁性基板の1つの貫通孔に対して1つの開口部を形成したマスクを用いて作製した以外は、実施例17と同様にして発光ダイオードを作製すると、発光ムラがみられ、均一な発光が得られない。また、実施例17と比較して信頼性が低下する。。

実施例18

- 15 蛍光物質として、実施例15と同様のものを用い、その蛍光物質を15wt%樹脂Fに含有させる以外は実施例17と同様にして発光ダイオードを作製した。この実施例18の発光ダイオードは、実施例1と同様の効果が得られるとともに、実施例17より高輝度な発光ダイオードが得られる。

以下の実施例は、蛍光物質の合成に関する実施例である。

- 20 実施例19（還元雰囲気中にて2段階焼成により蛍光物質を合成）

以下の実施例は、発光ダイオードに適した蛍光物質の製造方法に関するものである。

- 25 実施例19の方法では、まず、所望の蛍光物質の組成になるように調整された混合材料にフラックスを混合して坩堝に詰め、弱還元雰囲気中1400℃～1600℃で6～8時間焼成し、更に還元雰囲気中にて1400℃～1600℃で6～8時間焼成し、得られた焼成品を粉砕し200メッシュの篩に通して蛍光物質を形成する。

このように、蛍光物質を形成するにあたり、混合原料とフラックスからなる混合物を、弱還元雰囲気中にて行う第一焼成工程と、還元雰囲気中にて行う第二焼

成工程とからなる、二段階で焼成することにより、励起波長の吸収効率の高い蛍光物質が得られる。これにより、例えば、図1に示す発光ダイオードに適用した場合に、所望とする色調を得るために必要な蛍光物質量を減らすことができ、光取り出し効率の高い発光ダイオードが得られる。

- 5 実施例20（各原料の酸化物を化学量論比で混合し形成。フラックス：フッ化アルミニウム）

本実施例20の方法ではまず、 Y_2O_3 、 GaO_3 、 Al_2O_3 、及び CeO_2 を化学量論比により混合し混合原料を得る。この混合原料に対して、フッ化アルミニウムをフラックスとして添加し、ボールミル混合機にて2時間混合する。次に、
10 ボールを取り除いた後、弱還元雰囲気中1400℃～1600℃で6～8時間焼成し、更に還元雰囲気中にて1400℃～1600℃で6～8時間焼成し、得られた焼成品を粉砕し200メッシュの篩に通して蛍光物質を形成する。こうして得られた蛍光物質に青色領域の励起光を照射すると、蛍光物質は色座標（JIS Z 8110）において、 $(x, y) = (0.457, 0.527)$ の光を發し、
15 例えば、図1に示す発光ダイオードに適用した場合に、実施例19と同様の効果が得られる。

実施例21（実施例20においてフラックスをフッ化バリウム+ホウ酸とした）

本実施例21の方法ではまず、 Y_2O_3 、 GaO_3 、 Al_2O_3 、及び CeO_2 を
20 化学量論比により混合し混合原料を得る。この混合原料に対して、フッ化バリウム及びホウ酸をフラックスとして添加し、ボールミル混合機にて2時間混合する。次に、ボールを取り除いた後、弱還元雰囲気中1400℃～1600℃で6～8時間焼成し、更に還元雰囲気中にて1400℃～1600℃で6～8時間焼成し、得られた焼成品を粉砕し200メッシュの篩に通して蛍光物質を形成する。こう
25 して得られた蛍光物質に青色領域の励起光を照射すると、蛍光物質は色座標（JIS Z 8110）において、 $(x, y) = (0.454, 0.531)$ の光を發する。

このように、フッ化バリウムをフラックスとして用いて形成された蛍光物質は、他の物質をフラックスとして用いた場合と比較して、色度のy値が長くなり赤味

成分が減少する。

本実施例 2 1 の方法により作製された蛍光物質は、例えば、図 1 に示す発光ダイオードに適用した場合に、実施例 1 9 と同様の効果が得られる。

実施例 2 2 (実施例 2 1 において焼成時に液体を 1 0 w t % 添加)

5 本実施例 2 2 の方法ではまず、 Y_2O_3 、 GaO_3 、 Al_2O_3 、及び CeO_2 を化学量論比により混合し混合原料を得る。この混合原料に対して、フッ化バリウム及びホウ酸をフラックスとして添加し、ボールミル混合機にて 2 時間混合する。次に、ボールを取り除いた後、前記混合粉体に対して 1 0 w t % の液体、例えば純水を加えて混合し、弱還元雰囲気中 1 4 0 0 °C ~ 1 6 0 0 °C で 6 ~ 8 時間焼成し、更に還元雰囲気中にて 1 4 0 0 °C ~ 1 6 0 0 °C で 6 ~ 8 時間焼成する。得られた焼成品を粉砕し 2 0 0 メッシュの篩に通して蛍光物質を形成する。こうして得られた蛍光物質に青色領域の励起光を照射すると、蛍光物質は色座標 (J I S Z 8 1 1 0) において、 $(x, y) = (0.455, 0.530)$ の光を発する。

15 本実施例 2 2 の方法により作製された蛍光物質は、例えば、図 1 に示す発光ダイオードに適用した場合に、実施例 1 9 と同様の効果が得られる。

実施例 2 3 (実施例 2 1 において焼成時に液体を 3 7. 5 w t % 添加)

20 本実施例 2 3 の方法ではまず、 Y_2O_3 、 GaO_3 、 Al_2O_3 、及び CeO_2 を化学量論比により混合し混合原料を得る。この混合原料に対して、フッ化バリウム及びホウ酸をフラックスとして添加し、ボールミル混合機にて 2 時間混合する。次に、ボールを取り除いた後、前記混合粉体に対して 3 7. 5 w t % の液体、例えば純水を加えて混合し、弱還元雰囲気中 1 4 0 0 °C ~ 1 6 0 0 °C で 6 ~ 8 時間焼成し、更に還元雰囲気中にて 1 4 0 0 °C ~ 1 6 0 0 °C で 6 ~ 8 時間焼成する。得られた焼成品を粉砕し 2 0 0 メッシュの篩に通して蛍光物質を形成する。こうして得られた蛍光物質に青色領域の励起光を照射すると、蛍光物質は色座標 (J I S Z 8 1 1 0) において、 $(x, y) = (0.458, 0.528)$ の光を発する。

25 本実施例 2 3 の方法により作製された蛍光物質は、例えば、図 1 に示す発光ダイオードに適用した場合に、実施例 1 9 と同様の効果が得られる。

実施例 2 4 (実施例 2 1 において焼成時に液体を 6 2 w t % 添加)

本実施例 2 3 の方法ではまず、 Y_2O_3 、 GaO_3 、 Al_2O_3 、及び CeO_2 を化学量論比により混合し混合原料を得る。この混合原料に対して、フッ化バリウム及びホウ酸をフラックスとして添加し、ボールミル混合機にて 2 時間混合する。次に、ボールを取り除いた後、前記混合粉体に対して 6 2 w t % の液体、例えば

5 純水を加えて混合し、弱還元雰囲気中 1 4 0 0 °C ~ 1 6 0 0 °C で 6 ~ 8 時間焼成し、更に還元雰囲気中にて 1 4 0 0 °C ~ 1 6 0 0 °C で 6 ~ 8 時間焼成する。得られた焼成品を粉砕し 2 0 0 メッシュの篩に通して蛍光物質を形成する。こうして得られた蛍光物質に青色領域の励起光を照射すると、蛍光物質は色座標 (J I S Z 8 1 1 0) において、 $(x, y) = (0.461, 0.526)$ の光を発する。

10 本実施例 2 4 の方法により作製された蛍光物質は、例えば、図 1 に示す発光ダイオードに適用した場合に、実施例 1 9 と同様の効果が得られる。

産業上の利用の可能性

15 以上のように、本発明によれば、発光ムラが少なくかつ信頼性及び量産性に優れた発光ダイオードを提供でき、産業上の利用価値は極めて高い。

請 求 の 範 囲

1. 発光層が窒化物系化合物半導体からなるLEDチップと、該LEDチップからの光の少なくとも一部を吸収して異なる波長の光を発光する蛍光物質が含有された透光性樹脂とを備えた発光ダイオードであって、

前記蛍光物質は、小粒径蛍光物質と大粒径蛍光物質とを含んでなり、前記大粒径蛍光物質は前記透光性樹脂において前記LEDチップの近傍に分布して色変換層を形成し、前記小粒径蛍光物質は前記透光性樹脂において前記色変換層の外側に分布していることを特徴とする発光ダイオード。

2. 前記大粒径蛍光物質は、その粒径が $10\mu\text{m}$ ～ $60\mu\text{m}$ の範囲に調整されている請求の範囲1記載の発光ダイオード。

3. 前記小粒径蛍光物質は、その粒径が $0.2\mu\text{m}$ ～ $1.5\mu\text{m}$ の範囲に調整されている請求の範囲1又は2記載の発光ダイオード。

4. 前記大粒径蛍光物質の頻度ピーク粒径値は前記小粒径蛍光物質の頻度ピーク粒径値の20倍～90倍の範囲に設定されたことを特徴とする請求の範囲1～3のうちのいずれか1つに記載の発光ダイオード。

5. 発光層が窒化物系化合物半導体からなるLEDチップと、該LEDチップからの光の少なくとも一部を吸収して異なる波長の光を発光する蛍光物質が含有された透光性樹脂とを備えた発光ダイオードであって、

前記蛍光物質は、体積基準粒度分布曲線において、積算値 $0.01\text{vol}\%$ ～ $10\text{vol}\%$ の間に傾きがゼロであるフラット領域を有することを特徴とする発光ダイオード。

6. 前記蛍光物質は、前記フラット領域を境界とする小粒径蛍光物質及び大粒径蛍光物質とからなり、前記大粒径蛍光物質の頻度ピーク粒径値は前記小粒径蛍光物質の頻度ピーク粒径値の20倍～90倍であることを特徴とする請求の範囲5に記載の発光ダイオード。

7. 前記蛍光物質の中心粒径は、 $15\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする請求の範囲1～6のうちのいずれか1つに記載の発光ダイオード。

8. 前記中心粒径の頻度値は、 20% ～ 50% の範囲であることを特徴とする

請求の範囲 7 に記載の発光ダイオード。

9. 前記透光性樹脂は、前記蛍光物質と共に拡散剤を含有することを特徴とする請求の範囲 1 ～ 8 のうちのいずれか 1 つに記載の発光ダイオード。

5 10. 前記透光性樹脂の発光面は曲線を有することを特徴とする請求の範囲 1 ～ 9 のうちのいずれか 1 つに記載の発光ダイオード。

11. 正負の電極を構成する 1 対の金属薄板が絶縁樹脂により電氣的に分離されるように接合されてなる金属ベースと収納部を形成するために前記金属ベースの一方の面の周囲に接合された側壁部とからなるパッケージと、

前記収納部に設けられた LED チップと、

10 前記 LED チップを封止するように前記収納部に充填された透光性樹脂とを備えた発光ダイオードであって、

前記透光性樹脂は前記収納部からその周りの側壁部の上面に連続して形成されており、その透光性樹脂の上面は平坦でかつ前記金属ベースとほぼ平行であり、且つ前記透光性樹脂の外周側面は前記パッケージの外周側面とほぼ同一面上にあることを特徴とする発光ダイオード。

12. 前記透光性樹脂はフィラーを含む請求の範囲 11 に記載の発光ダイオード。

13. 前記フィラーは、前記 LED チップからの光の一部を吸収し異なる波長を発光することが可能な蛍光物質を含む請求の範囲 12 に記載の発光ダイオード。

20 14. 前記蛍光物質は、中心粒径が $15 \mu\text{m}$ ～ $50 \mu\text{m}$ の範囲に設定された請求の範囲 13 に記載の発光ダイオード。

15. 請求の範囲 11 に記載の発光ダイオードを製造するための方法であって、

前記収納部にそれぞれ対応する複数の貫通孔がグループ分けして形成された絶縁基板と、前記各貫通孔に対応して前記絶縁樹脂により分離された部分を有する金属ベース板とを接合することにより複数のパッケージの集合体からなるパッケージアセンブリを作製する第 1 の工程と、

25 前記貫通孔により形成された各パッケージの収納部に LED チップを実装する第 2 の工程と、

前記各グループに対応して 1 つの開口部が形成されたマスクを用いて孔版印刷

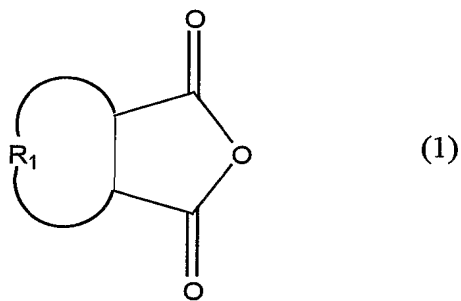
により前記絶縁性基板の上面と前記貫通孔内に前記透光性樹脂を塗布して硬化させる第3の工程と、

前記透光性樹脂が形成されたパッケージアセンブリを各パッケージごとに分割する第4の工程とを有することを特徴とする発光ダイオードの製造方法。

5 16. 前記孔版印刷は、減圧及び加圧を繰り返して行うことを特徴とする請求の範囲15に記載の発光ダイオードの製造方法。

17. 前記透光性樹脂はフィラーを含む請求の範囲15又は16に記載の発光ダイオードの製造方法。

10 18. 65重量%以上が脂環式エポキシ樹脂から成るエポキシ樹脂と、前記エポキシ樹脂のエポキシ当量に対して0.005～1.5モルの一般式(1)で示される酸無水物又は一般式(2)で示されるジカルボン酸と、



(式中、 R_1 は炭素数0～12の環式又は脂肪族アルキル又はアリール、 R_2 は炭素数0～12のアルキル又はアリール)、前記エポキシ樹脂のエポキシ当量に対して0.0001～0.01モルのカチオン硬化剤とを含むエポキシ樹脂組成物。

15 19. 前記脂環式エポキシ樹脂が、シクロヘキセンエポキシ化物誘導体、水素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステルからなる群から選択される少なくとも1種である請求の範囲18記載のエポキシ樹脂組成物。

20 20. 前記カチオン硬化剤が、芳香族スルホニウム塩、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族セレンニウム塩からなる群から選択される少なくとも1種である請求の範囲18記載のエポキシ樹脂組成物。

2 1. さらに、前記酸無水物又はジカルボン酸に対して0.1～5.0当量の多価アルコール又はその重縮合体を含む請求の範囲18記載のエポキシ樹脂組成物。

5 2 2. 前記多価アルコールが、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオールから成る群から選択された少なくとも1種である請求の範囲21記載のエポキシ樹脂組成物。

2 3. 請求の範囲18記載のエポキシ樹脂組成物を製造する方法であって、
10 前記エポキシ樹脂と前記酸無水物又はジカルボン酸とを反応させて架橋オリゴマーを得た後に、前記架橋オリゴマーに前記カチオン硬化剤を混合することを含むこと特徴とするエポキシ樹脂組成物の製造方法。

2 4. 少なくとも一対のリード電極と、前記リード電極に電気的に接続された光半導体チップと、前記光半導体チップを封止するモールド樹脂を供えた光半導体素子であって、

15 前記モールド樹脂が、請求の範囲18～22のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物から成ることを特徴とする光半導体素子。

2 5. 前記光半導体素子が、前記リード電極を形成した基板表面に前記光半導体チップを接合した表面実装型であることを特徴とする請求の範囲24記載の光半導体素子。

20 2 6. 前記光半導体チップが、少なくともInとGaを含有する窒化物半導体から成る発光層を有し、主発光ピークが550nm以下の発光ダイオードである請求の範囲24又は25記載の光半導体素子。

2 7. 原料とフラックスを混合して焼成することによって蛍光物質を製造する方法であって、

25 前記焼成工程は、第1の還元雰囲気中で焼成する第1の焼成工程と第2の還元雰囲気中で焼成する第2の焼成工程とを含んでなり、前記第1の還元雰囲気は前記第2の還元雰囲気より弱い還元性雰囲気であることを特徴とする蛍光物質の製造方法。

2 8. 前記フラックスは、フッ化アルミニウムからなる請求の範囲27に記載

の蛍光物質の製造方法。

29. 前記フラックスは、フッ化バリウムとホウ酸を含む請求の範囲27又は28に記載の蛍光物質の製造方法。

30. 前記フラックスはさらに、液体を含む請求の範囲29に記載の蛍光物質の製造方法。

31. 原料とフラックスを混合して焼成することによって蛍光物質を製造する方法であって、

前記フラックスは、フッ化バリウムとホウ酸と液体を含むことを特徴とする蛍光物質の製造方法。

32. 前記液体は、水である請求の範囲30又は31に記載の蛍光物質の製造方法。

33. 前記原料は、 Y_2O_3 、 GdO_3 、 Al_2O_3 及び CeO_2 からなる請求の範囲27～32のうちのいずれか1つに記載の蛍光物質の製造方法。

図 2 A

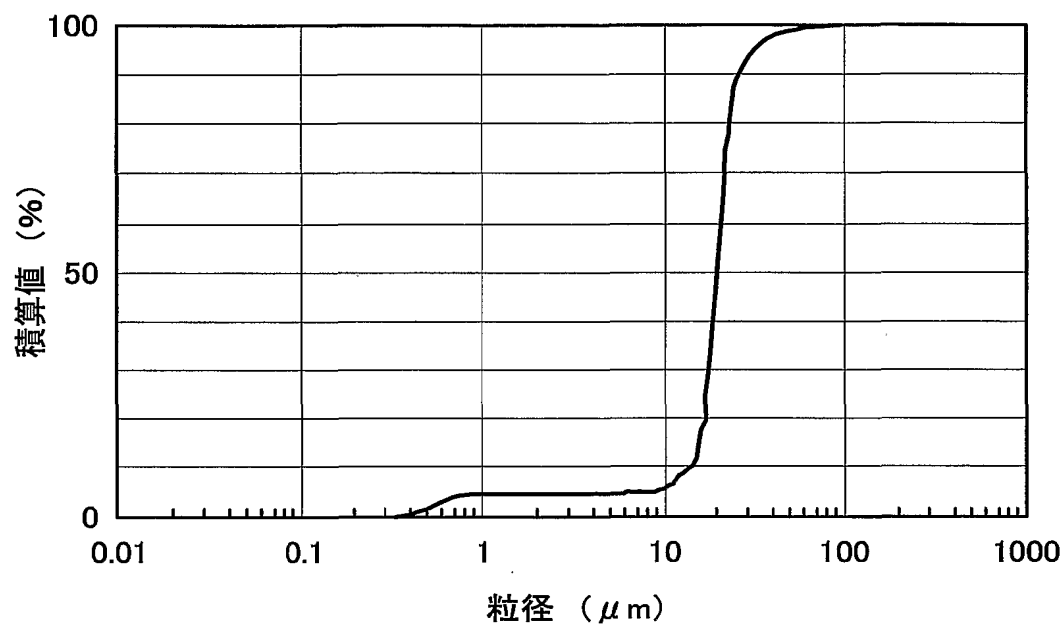


図 2 B

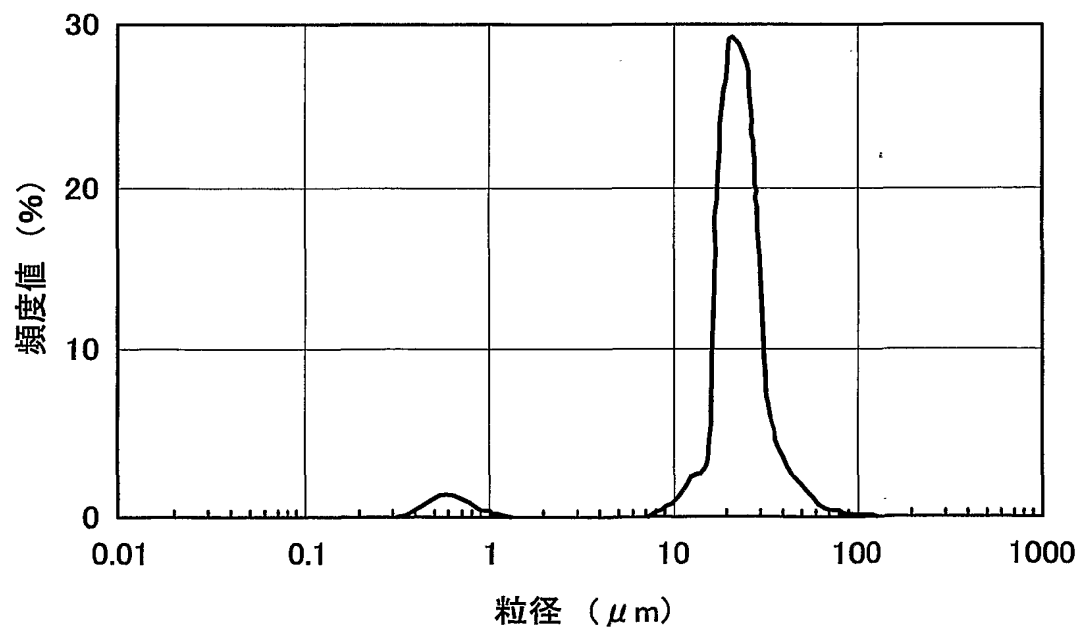


図 3 A

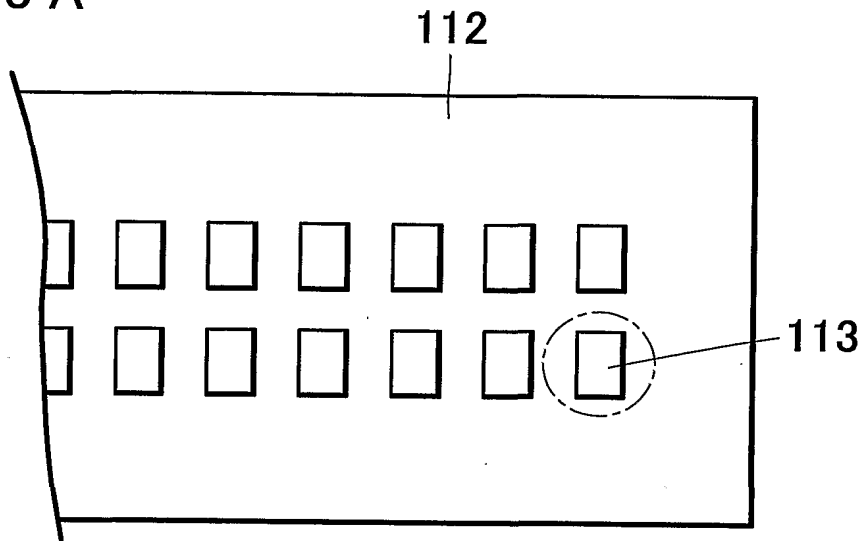


図 3 B

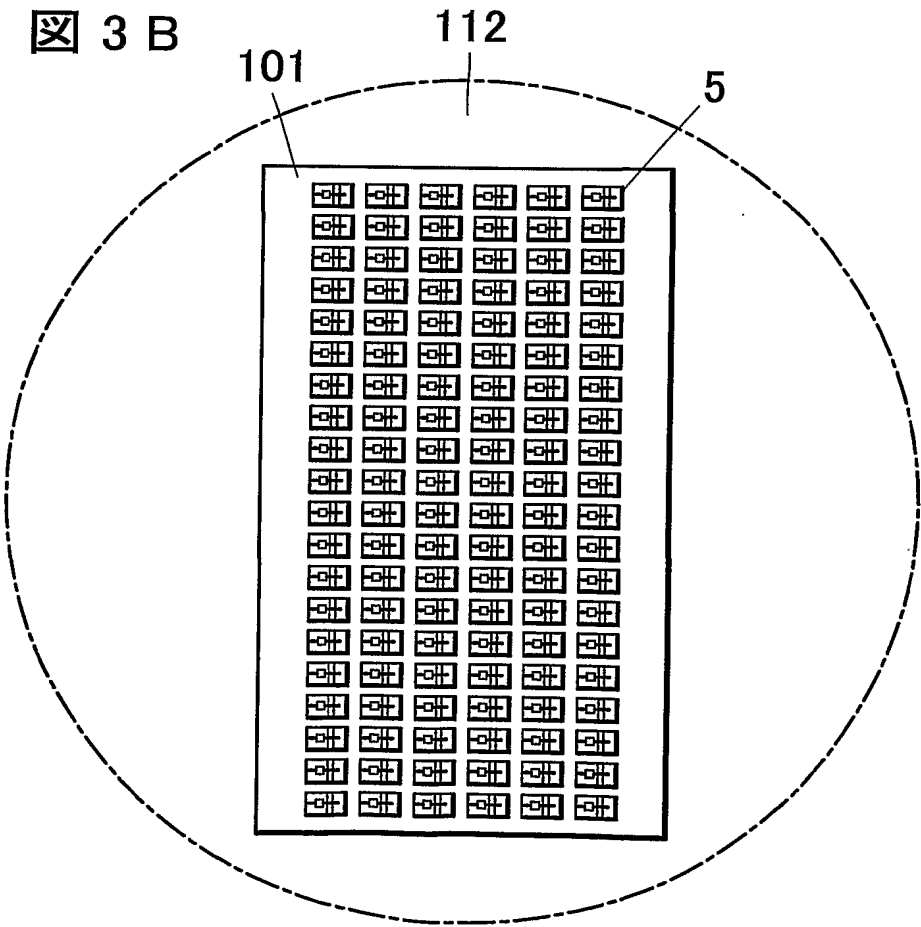


図 4 A

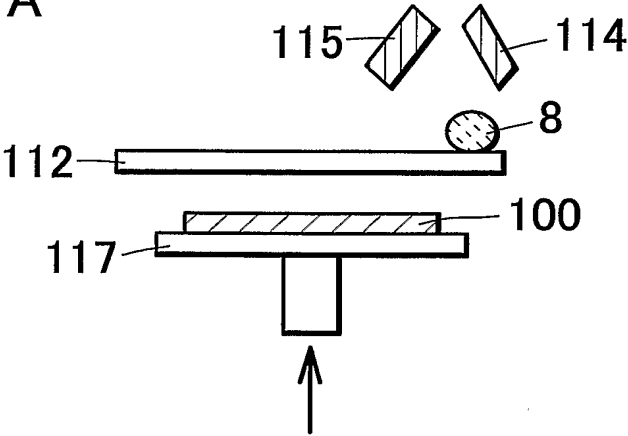


図 4 B

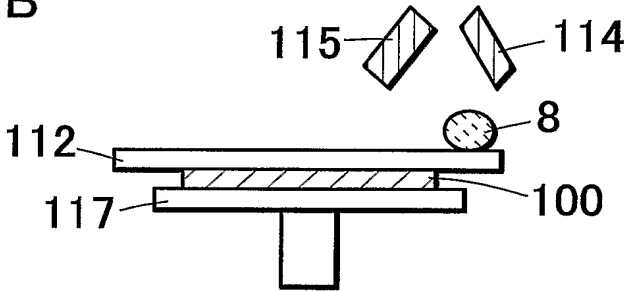


図 4 C

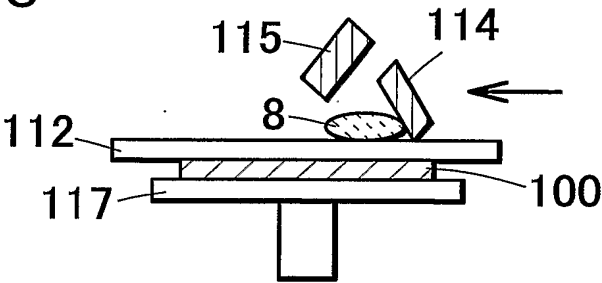


図 4 D

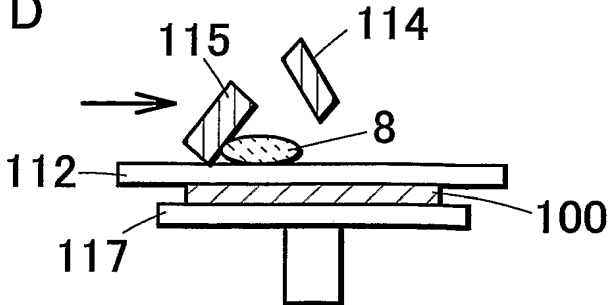


図 5

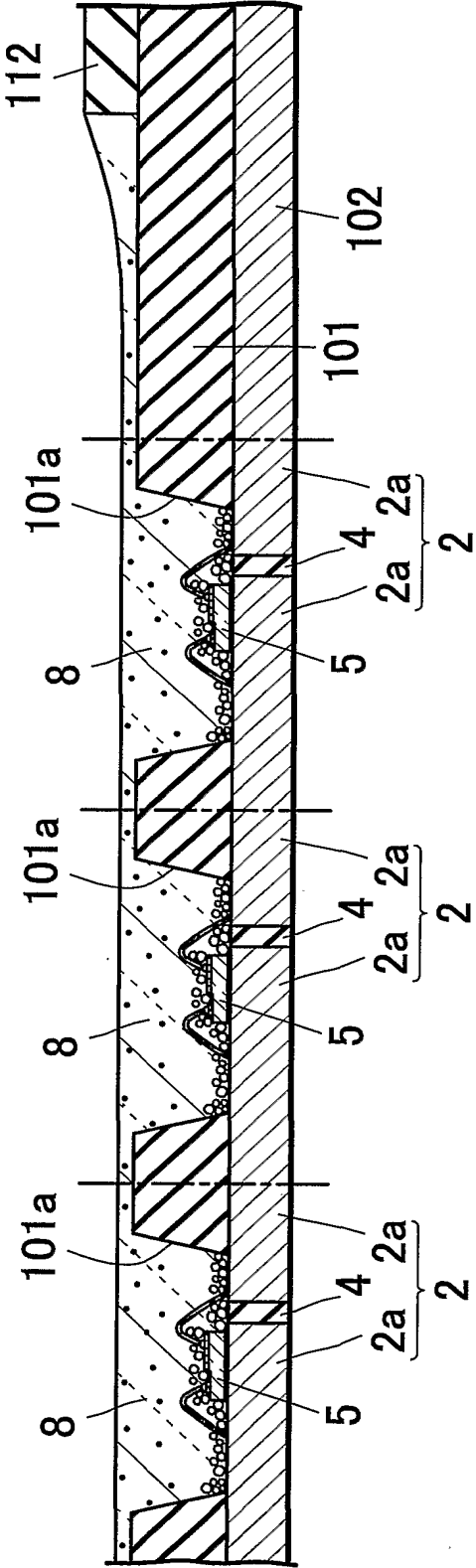


図 6

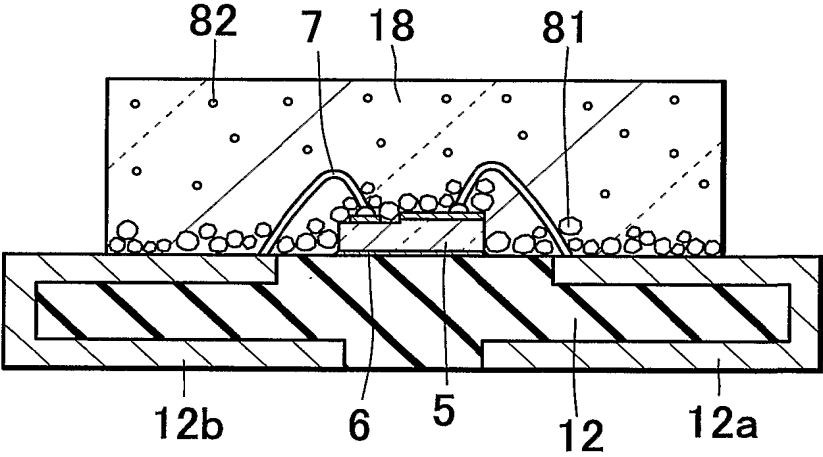


図 7 A

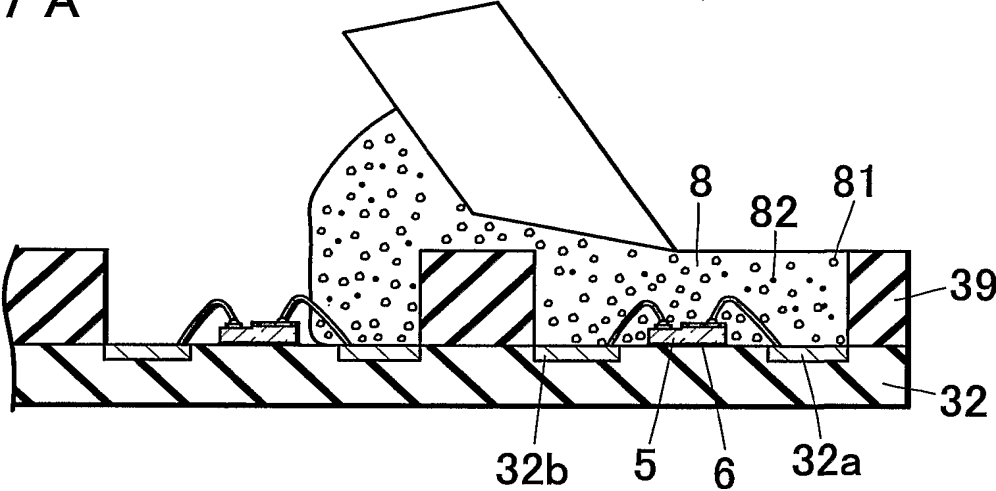


図 7 B

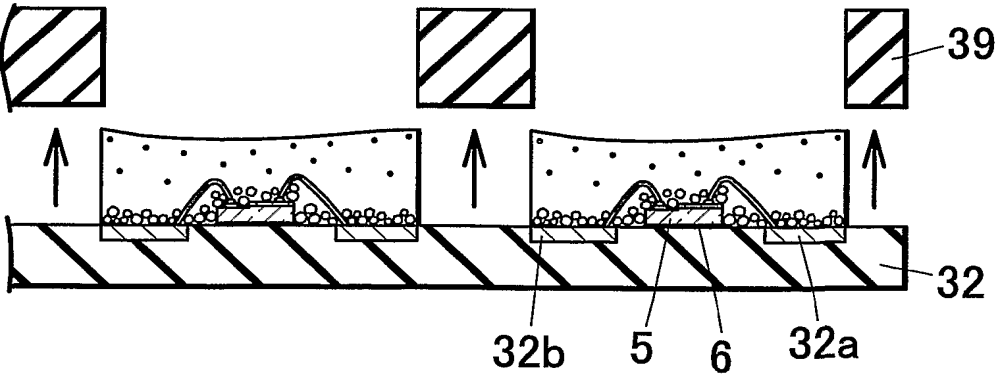


図 8

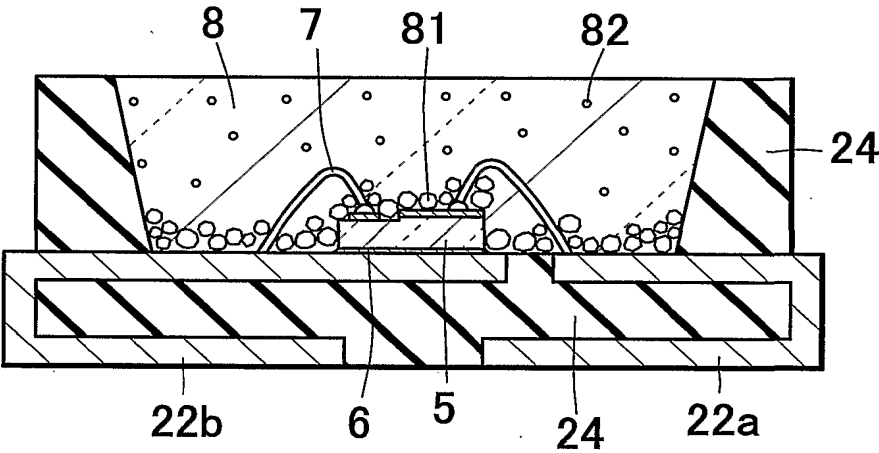


図 9 A

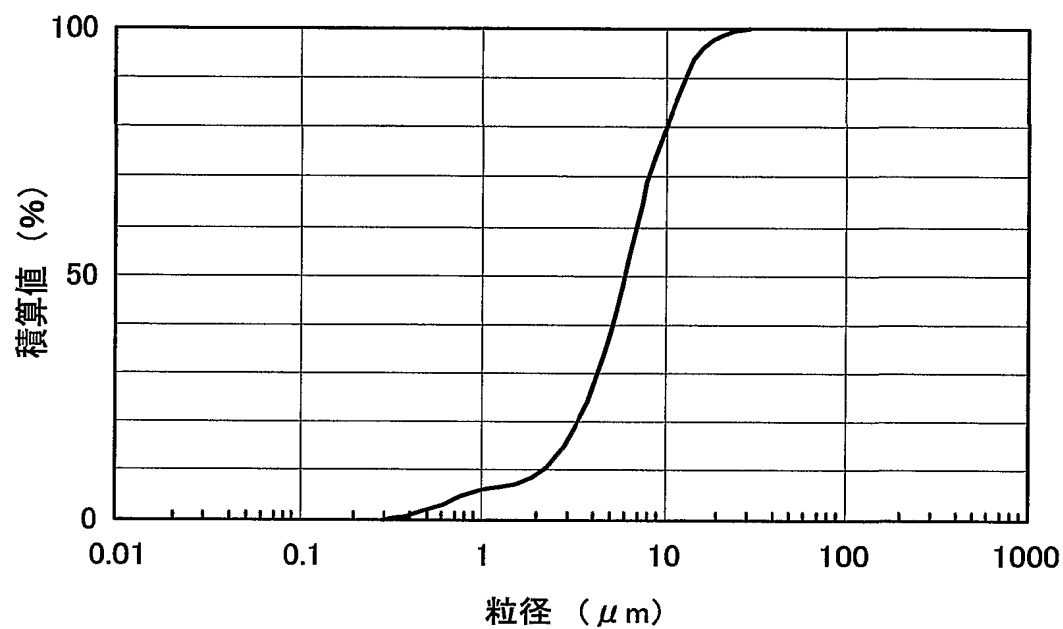


図 9 B

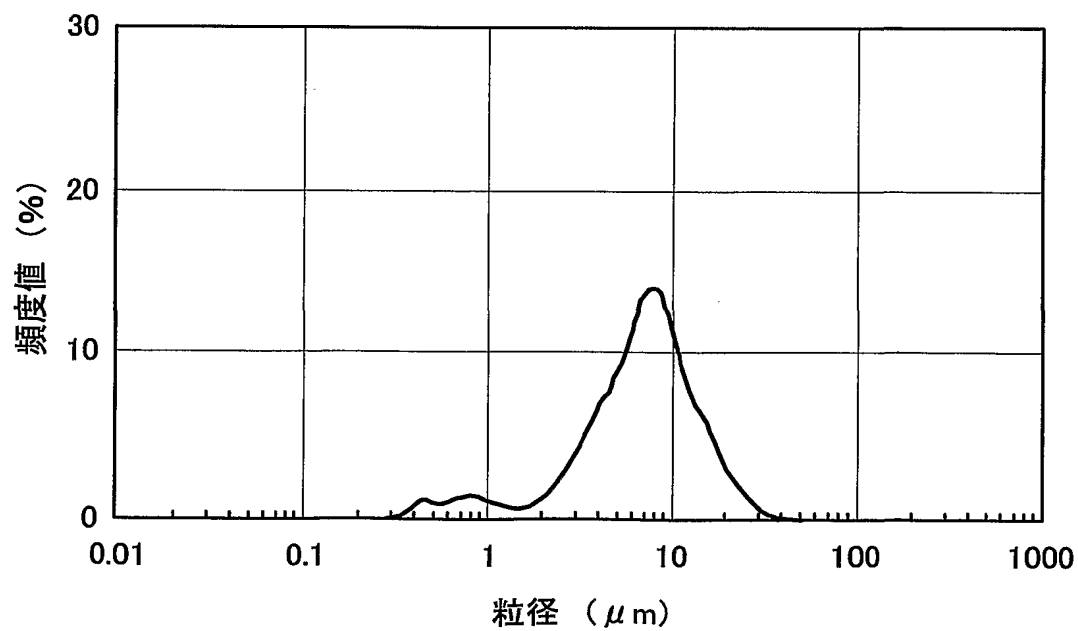


図 10 A

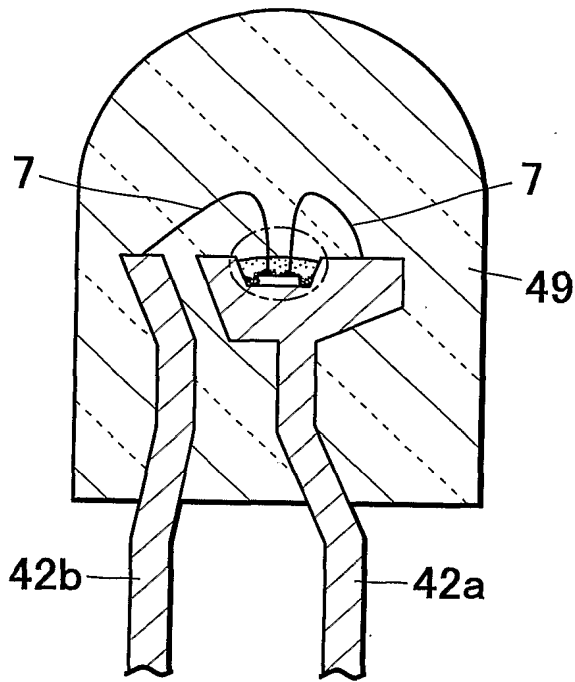
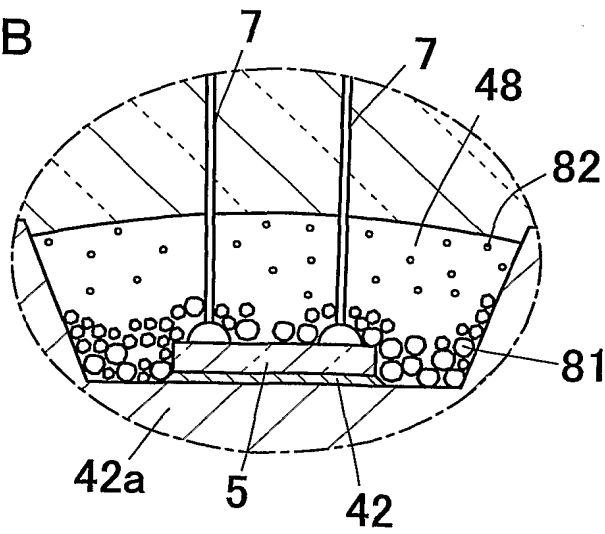


図 10 B



11/14

図 11 A

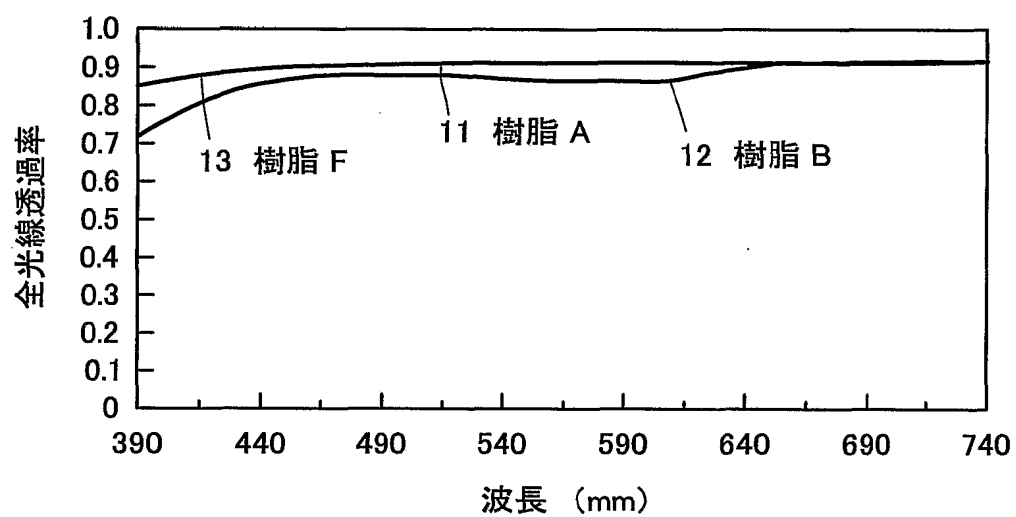
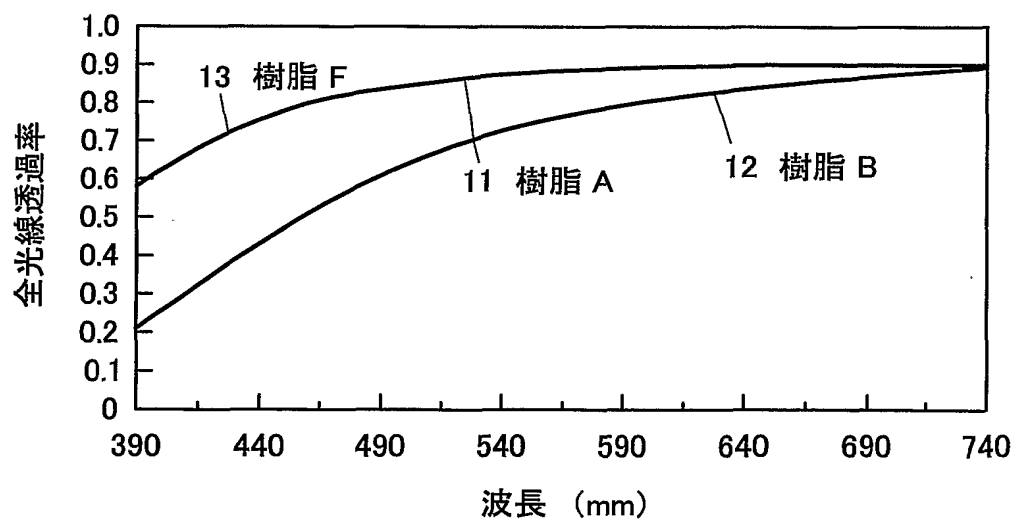


図 11 B



12/14

図 12 A

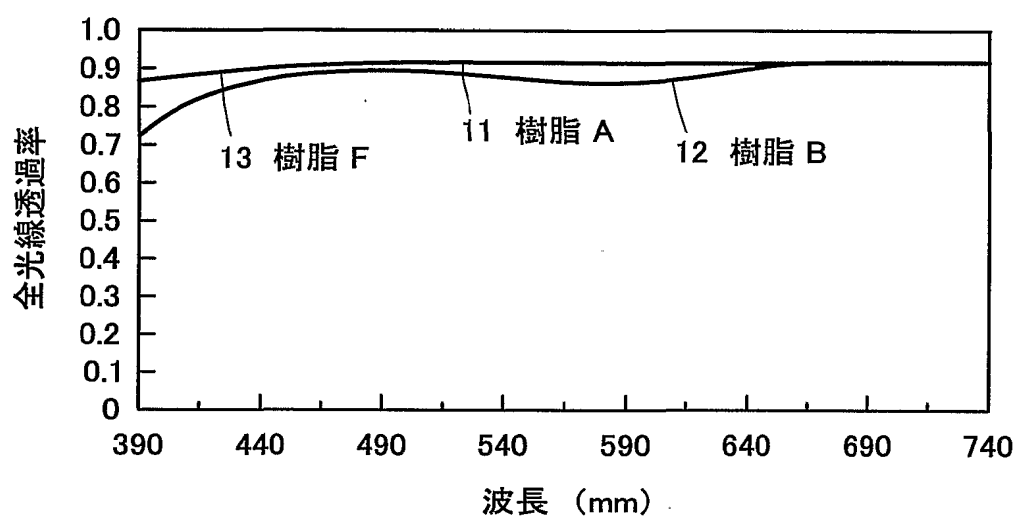


図 12 B

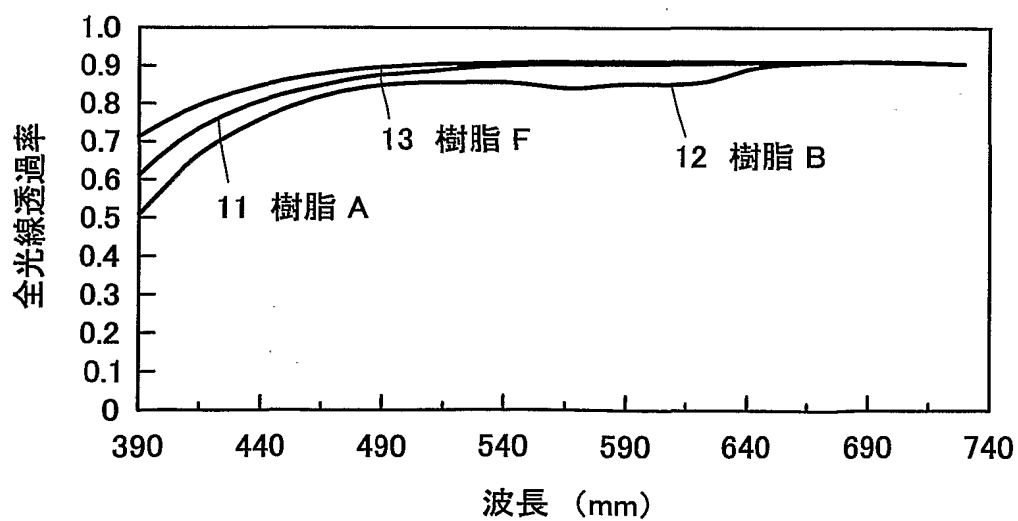


図 13

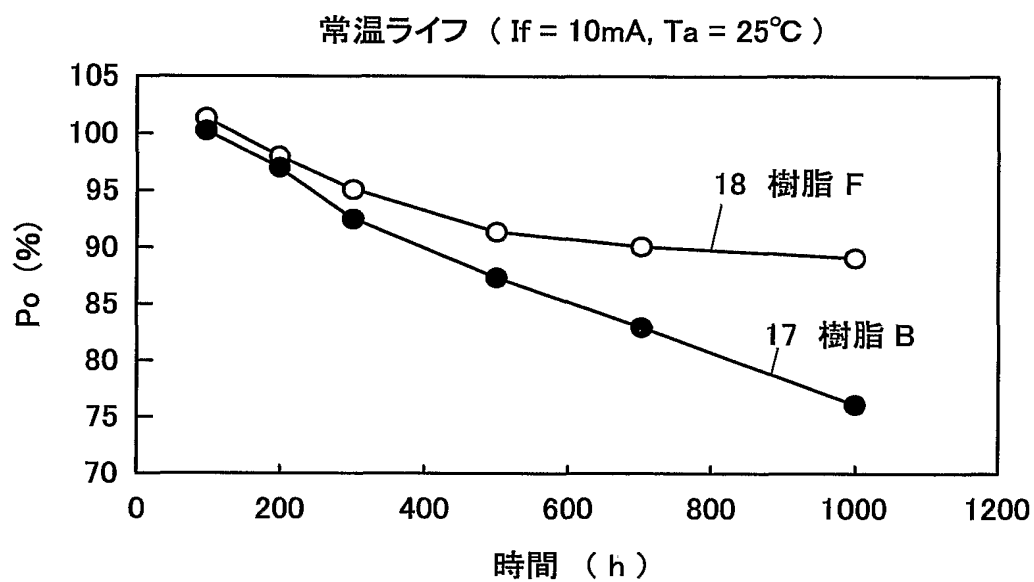


図 14

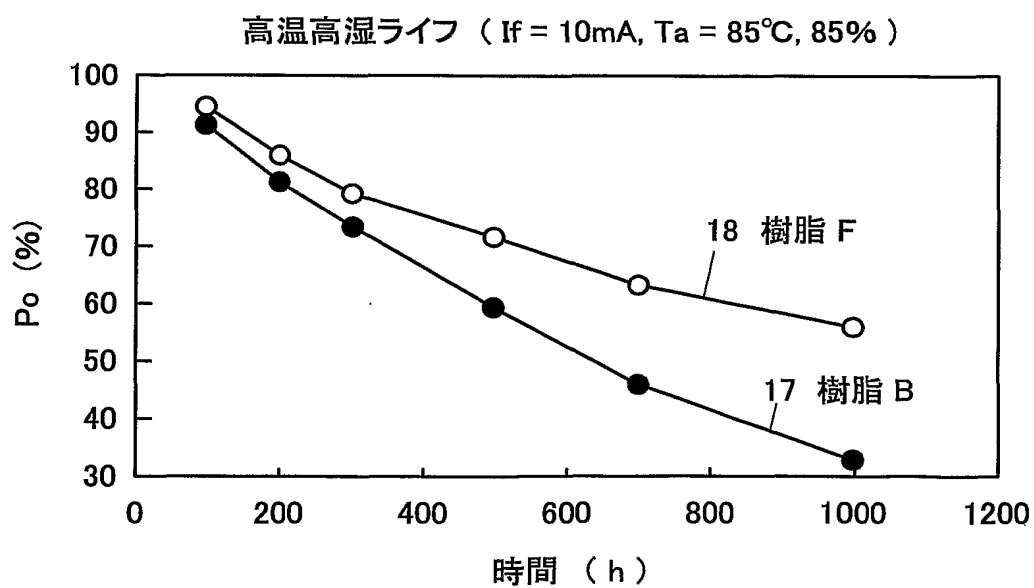
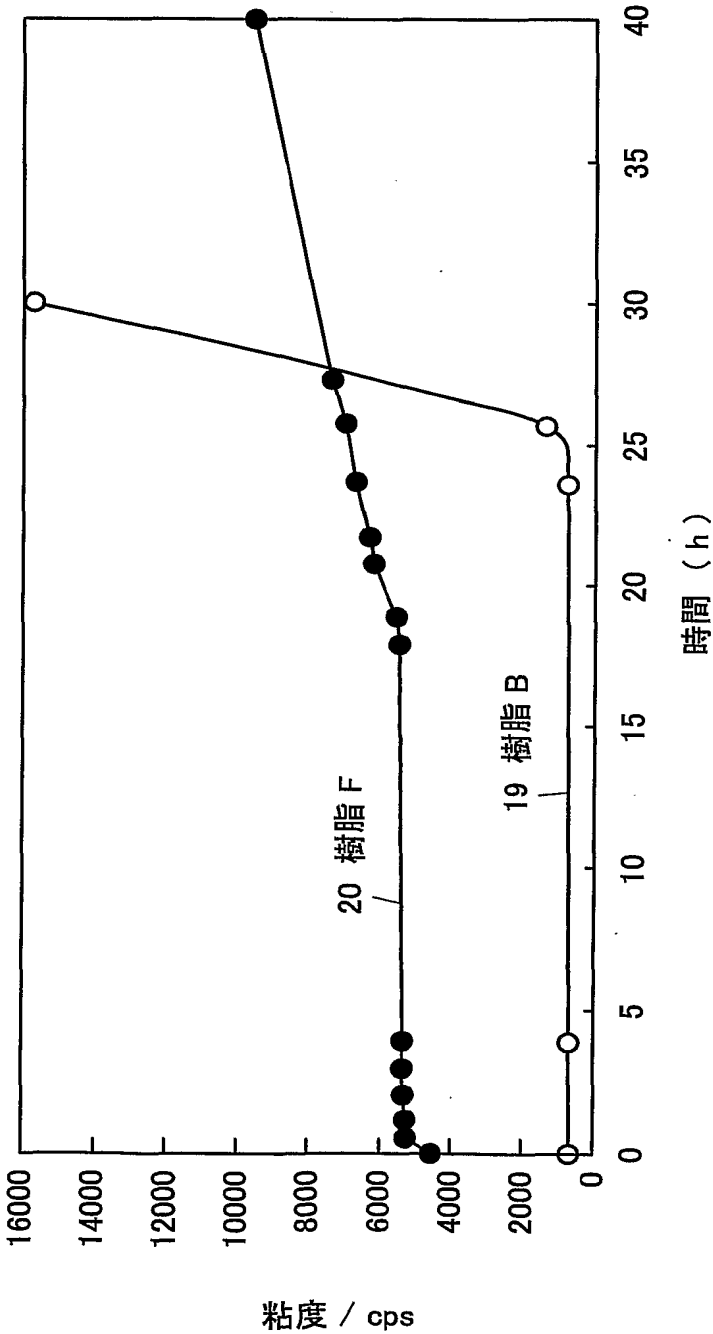


図 15



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/0200484

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L33/00, C08G59/24, C08G59/42, C09K11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L33/00, C08G59/00-59/72, C09K11/00-11/89

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1965-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97/50132 A1 (Siemens AG.), 31 December, 1997 (31.12.97), Full text; all drawings & WO 98/12757 A1 & DE 19638667 A & EP 862794 A & JP 11-500584 A & BR 9706787 A & EP 907969 A & BR 9709998 A & CN 1228873 A & US 6066861 A1 & DE 297024284 U & JP 12-512806 A & DE 297024382 U & US 2001-622 A & US 2001-2049 A & US 2001-28053 A & US 2001-30326 A	1-17, 24-33
X A	JP 2000-31532 A (Toshiba Electronic Engineering Corp.), 28 January, 2000 (28.01.00), Fig. 1 (Family: none)	1 2-17, 24-26

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
19 April, 2002 (19.04.02)

Date of mailing of the international search report
14 May, 2002 (14.05.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00484

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-286455 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 13 October, 2000 (13.10.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-17, 24-26
A	JP 2000-223750 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 11 August, 2000 (11.08.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-17, 24-26
A	JP 1-270282 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 27 October, 1989 (27.10.89), Full text; all drawings (Family: none)	15-17, 24-26
A	JP 7-106638 A (Rohm Co., Ltd.), 21 April, 1995 (21.04.95), Full text; all drawings (Family: none)	15-17, 24-26
A	JP 11-74410 A (Citizen Electronics Co., Ltd.), 16 March, 1999 (16.03.99), Full text; all drawings (Family: none)	15-17, 24-26
A	JP 2000-196151 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 14 July, 2000 (14.07.00), Full text; all drawings (Family: none)	15-26
A	JP 10-215004 A (Matsushita Electronics Corp.), 11 August, 1998 (11.08.98), Full text; all drawings (Family: none)	15-26
A	JP 5-226700 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 03 September, 1993 (03.09.93), Full text; all drawings (Family: none)	18-26
A	JP 10-45879 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 17 February, 1998 (17.02.98), Full text; all drawings (Family: none)	18-26
A	JP 3-166221 A (Shikoku Kasei Co., Ltd.), 18 July, 1991 (18.07.91), Full text; all drawings (Family: none)	18-26
A	JP 9-255950 A (Citizen Watch Co., Ltd.), 30 September, 1997 (30.09.97), Par. No. [0028] (Family: none)	27-33

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L33/00, C08G59/24, C08G59/42, C09K11/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L33/00, C08G59/00-59/72, C09K11/00-11/89

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1965-1996
 日本国公開実用新案公報 1971-2002
 日本国実用新案登録公報 1996-2002
 日本国登録実用新案公報 1994-2002

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 97/50132 A1 (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT) 1997. 12. 31 全文全図 & WO 98/12757 A1 & DE 19638667 A & EP 862794 A & JP 11-500584 A & BR 9706787 A & EP 907969 A & BR 9709998 A & CN 1228873 A & US 6066861 A1 & DE 297024284 U & JP 12-512806 A & DE 297024382 U & US 2001-622 A & US 2001-2049 A & US 2001-28053 A & US 2001-30326 A	1-17, 24-33

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 04. 02

国際調査報告の発送日

14.05.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近藤 幸浩



2K

8422

電話番号 03-3581-1101 内線 3253

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2000-31532 A (東芝電子エンジニアリング株式会社) 2000. 01. 28 (ファミリーなし) 図 1	1 2-17, 24-26
A	JP 2000-286455 A (日亜化学工業株式会社) 2000. 10. 13 (ファミリーなし) 全文全図	1-17, 24-26
A	JP 2000-223750 A (日亜化学工業株式会社) 2000. 08. 11 (ファミリーなし) 全文全図	1-17, 24-26
A	JP 1-270282 A (松下電器産業株式会社) 1989. 10. 27 (ファミリーなし) 全文全図	15-17, 24-26
A	JP 7-106638 A (ローム株式会社) 1995. 04. 21 (ファミリーなし) 全文全図	15-17, 24-26
A	JP 11-74410 A (株式会社シチズン電子) 1999. 03. 16 (ファミリーなし) 全文全図	15-17, 24-26
A	JP 2000-196151 A (日亜化学工業株式会社) 2000. 07. 14 (ファミリーなし) 全文全図	15-26
A	JP 10-215004 A (松下電子工業株式会社) 1998. 08. 11 (ファミリーなし) 全文全図	15-26
A	JP 5-226700 A (日立化成工業株式会社) 1993. 09. 03 (ファミリーなし) 全文全図	18-26
A	JP 10-45879 A (住友ベークライト株式会社) 1998. 02. 17 (ファミリーなし) 全文全図	18-26
A	JP 3-166221 A (四国化成工業株式会社) 1991. 07. 18 (ファミリーなし) 全文全図	18-26
A	JP 9-255950 A (シチズン時計株式会社) 1997. 09. 30 (ファミリーなし) 段落0028	27-33